

**Über Interpnictogenverbindungen und
MOVPE-Präkursoren sowie
deren Reaktionsverhalten
gegenüber Trielen**

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

M.Sc. Benjamin D. Ringler

aus Bad Hersfeld

Marburg, 2018

Erstgutachter : Prof. Dr. Carsten von Hänisch
Zweitgutachterin : Prof. Dr. Kerstin Volz

Tag der mündlichen Prüfung : 19.06.2018
Hochschulkennziffer : 1180

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2014 bis April 2018 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am: 13.06.2018

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

E. Sterzer, A. Beyer, L. Duschek, L. Nattermann, **B. Ringler**, B. Leube, A. Stegmüller, R. Tonner, C. von Hänisch, W. Stolz, K. Volz, "Efficient nitrogen incorporation in GaAs using novel metal organic As–N precursor di-*tertiary*-butyl-arsano-amine (DTBAA)", *J. Cryst. Growth* **2016**, *439*, 19–27.

E. Sterzer, **B. Ringler**, L. Nattermann, A. Beyer, C. von Hänisch, W. Stolz, K. Volz, "(GaIn)(NAs) growth using di-*tertiary*-butyl-arsano-amine (DTBAA)", *J. Cryst. Growth* **2017**, *467*, 132–136.

B. Ringler, M. Müller, C. von Hänisch, "Building Chains – Three Different Pnictogen Atoms in an Entirely *t*Butyl Substituted Molecule", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *5*, 640-646.

*„Zu eigentlich jedem Thema muss es einen Punkt geben, wo mir Fakten gezeigt werden,
die mich meine Meinung revidieren lassen: [...]
» Was müsste ich jetzt beobachten, was müsste jetzt hier passieren, damit ich das anders
sehe, als ich es gerade gesagt habe?«
Und viele Leute stellen diese Frage gar nicht, ich finde, das ist die absolute Grundfrage
im Leben. [...] Man liegt ja ständig falsch, ich liege ständig falsch. Ich versuche das
natürlich zu minimieren, aber ich betrachte es deutlich besser falsch zu liegen, als falsch
zu liegen und es nicht zu merken oder es nicht wahrhaben zu wollen.
Das finde ich absolut Horror!“*

Fefe

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Solarzellen und Gruppe 13/15-Halbleiter	2
1.2	Abscheidung dünner Schichten - PVD, CVD und MOVPE	6
1.3	Präkursoren für die MOVPE	9
1.3.1	Herkömmliche Gruppe 13- und 15-Präkursoren	9
1.3.2	Einquellenpräkursoren	10
1.4	Pnictogene	12
1.5	Interpnictogenverbindungen und deren Cyclen	13
2	Zielsetzung	19
3	Ergebnisse und Diskussion	21
3.1	Allgemeines	21
3.2	Kettenbau - Wege zu verknüpften, unterschiedlichen Pnictogenatomen in vollständig <i>t</i> butylsubstituierten Molekülen	22
3.2.1	Binäre Gruppe 15-Elementverbindungen des Phosphors	22
3.2.2	Lithiumphosphanidcyclen	24
3.2.3	Interpnictogenkettenmoleküle des Phosphors	27
3.2.4	Viergliedriger arsensubstituierter SbP_2As -Cyclus	33
3.2.5	Zusammenfassung des Kapitels	36
3.3	Stickstoffbasierte Interpnictogenketten	37
3.3.1	Arsa- und Stibdiamine	37
3.3.2	Arsa- und Stibdiamide	42
3.3.3	Synthese eines Phosphaarsaamins	50
3.3.4	Amide binärer Arsen- und Antimonverbindungen und weitere Ket- tenmoleküle	53
3.3.5	Zusammenfassung des Kapitels	59
3.4	Gruppe 13/15-Addukte primärer Arsa- und Stibaamine mit Trielen	61
3.4.1	Arsensubstituierte N_2M_2 -Cyclen ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)	61
3.4.2	Boranaddukte des primären Arsaamins	66
3.4.3	Umsetzungen primärer Arsa- und Stibaamine mit <i>t</i> butylsubstitu- ierten Trielen	70
3.4.4	Zusammenfassung des Kapitels	75

3.5	Binäre Gruppe 15-Einquellenpräkursoren der Elemente N, As und Sb für die MOVPE	77
3.5.1	Anforderungen an Präkursoren	77
3.5.2	Di- <i>t</i> butylaminoarsan (33) als Präkursor für halbleitende Ga(N _x As _{1-x})-Schichten	79
3.5.3	Möglicher Sb- und N-Präkursor: <i>t</i> Bu ₂ SbN(H) <i>t</i> Bu (34)	84
3.5.4	Diskussion weiterer Verbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als Präkursoren	85
3.5.5	Zusammenfassung des Kapitels	88
4	Zusammenfassung	91
5	Summary	97
6	Experimenteller Teil	103
6.1	Arbeitstechniken und Methoden	103
6.1.1	Arbeitstechniken	103
6.1.2	Analytische Methoden	103
6.2	Verwendete Ausgangsverbindungen	105
6.3	Darstellung von Arsa-, Stiba- und Bismutaphosphanen	106
6.3.1	Darstellung von <i>t</i> Bu ₂ AsP(H) <i>t</i> Bu (1)	106
6.3.2	Darstellung von <i>t</i> Bu ₂ SbP(H) <i>t</i> Bu (2)	106
6.3.3	Darstellung von [<i>t</i> Bu ₂ AsP(Li·OEt ₂) <i>t</i> Bu] ₂ (3)	107
6.3.4	Darstellung von [<i>t</i> Bu ₂ SbP(Li·OEt ₂) <i>t</i> Bu] ₂ (4)	108
6.3.5	Darstellung von (<i>t</i> Bu ₂ As) ₂ P <i>t</i> Bu (5)	108
6.3.6	Darstellung von (<i>t</i> Bu ₂ Sb) ₂ P <i>t</i> Bu (6)	109
6.3.7	Darstellung von <i>t</i> Bu ₂ SbP(<i>t</i> Bu)As <i>t</i> Bu ₂ (7)	110
6.3.8	Darstellung von <i>t</i> Bu ₂ SbP(<i>t</i> Bu)Bi <i>t</i> Bu ₂ (8)	110
6.3.9	Darstellung von <i>t</i> Bu ₂ As(Sb(P <i>t</i> Bu) ₂ As <i>t</i> Bu) (9)	111
6.4	Darstellung stickstoffbasierter Interpnictogenketten	113
6.4.1	Darstellung von <i>t</i> BuAs(Cl)NH <i>t</i> Bu (I)	113
6.4.2	Darstellung von <i>t</i> BuSb(Cl)NH <i>t</i> Bu (II)	113
6.4.3	Darstellung von (<i>t</i> BuN(H)As) ₂ (N <i>t</i> Bu) ₂ (III)	114
6.4.4	Darstellung von <i>t</i> BuAs(Cl)NH <i>i</i> Pr (IV)	114
6.4.5	Darstellung von <i>t</i> BuSb(Cl)NH <i>i</i> Pr (V)	114
6.4.6	Darstellung von <i>t</i> BuAs(NH <i>t</i> Bu) ₂ (10)	115

6.4.7	Darstellung von $t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ (11)	115
6.4.8	Darstellung von $t\text{BuAs}(\text{NH}i\text{Pr})_2$ (12)	116
6.4.9	Darstellung von $t\text{BuSb}(\text{NH}i\text{Pr})_2$ (13)	116
6.4.10	Darstellung von $t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NH}i\text{Pr})$ (14)	117
6.4.11	Darstellung von $t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NH}i\text{Pr})$ (15)	117
6.4.12	Darstellung von $t\text{BuSb}(\text{NH}i\text{Pr})(\text{NiPr}_2)$ (16)	118
6.4.13	Darstellung von $[t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})]_2$ (17)	119
6.4.14	Darstellung von $[t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})]_2$ (18)	119
6.4.15	Darstellung von $[t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NiPrLi})]_2$ (19)	120
6.4.16	Darstellung von $t\text{BuNHAs}t\text{BuPtBu}_2$ (20)	121
6.4.17	Darstellung von $[t\text{BuAsNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$ (21)	122
6.4.18	Darstellung von $[t\text{BuSbNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$ (22)	122
6.4.19	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsNHSbtBu}_2$ (23)	123
6.4.20	Darstellung von $(t\text{Bu}_2\text{As})_2\text{NH}$ (24)	124
6.5	Darstellung von Gruppe 13/15-Addukten primärer Arsa- und Stibaamine mit Trielen	125
6.5.1	Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{AsN}(\text{H})\text{AlEt}_2]_2$ (25)	125
6.5.2	Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{AsN}(\text{H})\text{GaEt}_2]_2$ (26)	125
6.5.3	Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{AsN}(\text{H})\text{InEt}_2]_2$ (27)	126
6.5.4	Darstellung von $(t\text{Bu}_2(\text{BH}_3)\text{AsNH})_2\text{BH}$ (28)	126
6.5.5	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_2\text{NHAs}t\text{Bu}_2$ (29)	127
6.5.6	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_3$ (30)	128
6.5.7	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (31)	128
6.5.8	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (32)	129
6.6	Darstellung binärer Gruppe 15-Einquellenpräkursoren der Elemente N, As und Sb für die MOVPE	130
6.6.1	Synthese von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (DTBAA) (33)	130
6.6.2	Synthese von $t\text{Bu}_2\text{SbN}(\text{H})t\text{Bu}$ (34)	131
7	Anhang	133
7.1	Abkürzungsverzeichnis	133
7.2	Nummerierung der Verbindungen	134
7.3	Kristallographische Daten	135
7.3.1	$[t\text{Bu}_2\text{AsP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}]_2$ (3)	135
7.3.2	$[t\text{Bu}_2\text{SbP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}]_2$ (4)	136

7.3.3	$(t\text{Bu}_2\text{As})_2\text{P}t\text{Bu}$ (5)	137
7.3.4	$(t\text{Bu}_2\text{Sb})_2\text{P}t\text{Bu}$ (6)	138
7.3.5	$t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{As}t\text{Bu}_2$ (7)	139
7.3.6	$t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{Bi}t\text{Bu}_2$ (8)	140
7.3.7	$t\text{Bu}_2\text{As}(\text{Sb}(\text{P}t\text{Bu})_2\text{As}t\text{Bu})$ (9)	141
7.3.8	$t\text{BuSb}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$ (II)	142
7.3.9	$(t\text{BuN}(\text{H})\text{As})_2(\text{N}t\text{Bu})_2$ (III)	143
7.3.10	$[t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})_2]$ (17)	144
7.3.11	$[t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})_2]$ (18)	145
7.3.12	$[t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}i\text{PrLi})_2]$ (19)	146
7.3.13	$t\text{BuNHAs}t\text{BuP}t\text{Bu}_2$ (20)	147
7.3.14	$[t\text{BuAsNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$ (21)	148
7.3.15	$[t\text{BuSbNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$ (22)	149
7.3.16	$t\text{Bu}_2\text{AsNHSb}t\text{Bu}_2$ (23)	150
7.3.17	$(t\text{Bu}_2\text{As})_2\text{NH}$ (24)	151
7.3.18	$[t\text{Bu}_2\text{AsN}(\text{H})\text{AlEt}_2]_2$ (25)	152
7.3.19	$[t\text{Bu}_2\text{AsN}(\text{H})\text{GaEt}_2]_2$ (26)	153
7.3.20	$(t\text{Bu}_2(\text{BH}_3)\text{AsNH})_2\text{BH}$ (28)	154
7.3.21	$t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_2\text{NHA}t\text{Bu}_2$ (29)	155
7.3.22	$t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_3$ (30)	156
7.3.23	$t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (31)	157
7.3.24	$t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (32)	158

Literatur

159

Abbildungsverzeichnis

1	Ausgewählte Vorhersagen für das technische bzw. ökonomische Ende des MOORE'schen Gesetzes. ^[3]	1
2	Vergleich der real erreichbaren Effizienzen verschiedener Forschungssolarzellentypen im Zeitraum von 1976 bis heute. ^[7]	3
3	Entwicklungsstand der mehrfachverbundenen Solarzellen in 1998. Von der existierenden zweifachverbundenen (GaIn)P/GaAs-Zellen hin zu zukünftig drei- und vierfachverbundenen Bauteilen. ^[8]	3
4	Aufgetragen ist die Energieflussdichte in Abhängigkeit der Wellenlänge des solaren Strahlungsspektrum (schwarz) sowie die Energienutzung einer Ge (gelb), (GaIn)(NAs) (grün), GaAs (blau) und (GaIn)P (violett) vierfachverbundenen Solarzelle. ^[5]	4
5	Auftragung der Bandlücke in eV gegen die Gitterkonstante in Ångström verschiedener Gruppe 13/15-Verbindungshalbleiter. ^[11]	5
6	Transport- und Reaktionsprozesse in der CVD. ^[22]	8
7	Darstellung der Molekülstruktur im Kristall substituierter quaternärer Interpnictogene. a) $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SbCl}_2)\text{As}=\text{PMes}^{*[49]}$; b) $[\text{ClAs}(\mu\text{-N}(=\text{PMe}_3)_2\text{SbCl}_4)]^{+[50]}$	13
8	Darstellung der Molekülstruktur im Kristall substituierter ternärer Interpnictogene. a) $[\text{ClSb}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BiCl}]^{[51]}$; b) $(t\text{BuN})_3\text{As}_2\text{SbCl}^{[52]}$	14
9	Darstellung der Molekülstruktur im Kristall von $\{[t\text{BuNHP}t\text{Bu}]_2\text{P}\}_2\{\text{Me}_2\text{NSb}(\mu\text{-N})\}_2$ (links) und $(\text{Bi}\{\text{NON}^{\text{Ar}}\})_2(\text{P}_4)$ (rechts). ^[83, 88]	16
10	Vergrößerte ^1H -NMR-Spektren von Verbindung 1 (links) und 2 (rechts).	23
11	Molekülstruktur von Verbindung 3 (links) und 4 (rechts) im Kristall.	24
12	Vergrößerte ^1H -NMR-Spektren von Verbindung 3 (links) und 4 (rechts). Kleinste Spuren der im NMR-Rohr zu 1/2 hydrolysierten Verbindungen sind links bzw. rechts zu sehen.	26
13	Molekülstruktur von Verbindung 7 im Kristall (links). Ansicht orthogonal zur As1-Sb1-C9-Ebene (rechts).	28
14	Molekülstruktur von Verbindung 5 (links) und 6 (rechts) im Kristall.	29
15	Molekülstruktur von Verbindung 8 im Kristall.	30
16	Vergrößerte ^1H -NMR-Spektren von Verbindung 6 (links) und 7 (rechts).	31
17	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 1-8	31

18	Molekülstruktur von Verbindung 9 im Kristall (links). Sicht entlang C17, As2 und Sb1 (rechts).	34
19	Molekülstruktur von Verbindung II (links) und III (rechts) im Kristall. .	38
20	Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung 12	40
21	Molekülstruktur von Verbindung 17 (links) und 18 (rechts) im Kristall, die Leiterstrukturen sind aus EN_2Li - und N_2Li_2 -Cyclen aufgebaut.	42
22	Grundgerüst der Verbindungen 17 (links) und 18 (rechts). Die <i>t</i> Butylsubstituenten sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet. Die Angabe der Atomabstände erfolgt in pm.	43
23	Molekülstruktur von Verbindung 19 im Kristall (links) und Grundgerüst (rechts). Bei letzterem sind aus Gründen der Übersicht die <i>t</i> Butylgruppen ausgeblendet, die Atomabstände sind in pm angegeben.	47
24	Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung 20	51
25	Molekülstruktur von Verbindung 20 im Kristall.	51
26	Molekülstruktur von Verbindung 21 (links) und 22 (rechts) im Kristall. Die dargestellten Ellipsoide zeigen eine 40-prozentige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	53
27	Vergrößerte ^1H - (links) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (rechts) von Verbindung 21	55
28	Molekülstruktur von Verbindung 23 (links) und 24 (rechts) im Kristall. .	57
29	Molekülstruktur von Verbindung 25 (links) und 26 (rechts) im Kristall. .	62
30	Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von Verbindung 25 (oben) und 26 (unten). Zu Gunsten besserer Übersicht wurde ein horizontaler Teil des <i>t</i> BuAs-Singulets herausgeschnitten.	64
31	Molekülstruktur von Verbindung 28 im Kristall (links). Oben rechts ist die Blickrichtung auf die Heteroatomkette gerichtet, unten rechts entlang der Kette. Die Kohlenstoffatome sind dort zur besseren Übersicht ausgeblendet. .	67
32	^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 28 (links) und Ausschnitt des VT-NMR-Spektrums (rechts). Spuren von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ sind in beiden Spektren neben Verbindung 28 zu sehen.	68
33	Molekülstruktur von Verbindung 29 (links) und 30 (rechts) im Kristall. .	71
34	Molekülstruktur von Verbindung 31 (links) und 32 (rechts) im Kristall. .	73

35	Logarithmische Auftragung der Anzahl der O-/C- bzw. N-Atome pro cm ³ gegen Chargennummer (<i>engl.</i> batch) des Präkursors DTBAA 33 von per MOVPE abgeschiedenen (GaIn)(NAs)-Schichten. Die Anzahl der C- und O-Atome sind näherungsweise konstant, im Falle des Sauerstoffs ist eine Reduzierung von ca. 5 Größenordnungen zu erkennen.	82
36	Aufgetragen ist der Dampfdruck (Torr) in Abhängigkeit der Molaren Masse (g/mol) verschiedener P-, As-, N- und Sb-Präkursoren. ^[23]	86
37	Darstellung der Molekülstruktur im Kristall des Lithiumphosphanids 3 (links), der Interpnictogenkette 8 (mitte) und des exocyclisch As-substituierten SbP ₂ As-Cyclus' 9 (rechts).	91
38	Molekülstruktur von Verbindung 17 (links), deren <i>cisoides</i> Grundgerüst mit ausgeblendeten <i>t</i> Butylgruppen (mitte) sowie Verbindung 19 (rechts) mit <i>transoidem</i> Grundgerüst im Kristall.	93
39	Molekülstruktur im Kristall eines arsensubstituierten N ₂ M ₂ -Ringes 25 (links), einer siebengliedrigen heteroatomaren Kette 28 (mitte) sowie eines LEWIS-Säure-Base Addukts 32 (rechts), die durch Reaktionen von primären Arsa- und Stibaaminen mit verschiedenen Trielen erhalten werden.	94
40	Molecular structure in the crystal of the lithium phosphanide 3 (left), the interpnictogen chain molecule 8 (centre) and the SbP ₂ As cycle 9 (right) are illustrated.	97
41	Molecular structure of compound 17 (left), its <i>cisoid</i> scaffold without <i>t</i> Bu groups (centre) and compound 19 (right) with its <i>transoid</i> scaffold in the crystal.	99
42	Molecular structure in the crystal of a As substituted N ₂ M ₂ cycle 25 (left), a seven-membered heteroatomic chain 28 (centre) and a LEWIS acid base adduct 32 (right) obtained by reactions of primary arsa and stiba amines with several triels.	100

Schemenverzeichnis

1	Reaktion der Präkursoren GaMe ₃ mit Arsan in der Gasphase resultiert in GaAs unter Abspaltung von Methan.	7
2	Darstellung von Interpnictogenketten.	19
3	Darstellung von Diaminopnictogenen.	20
4	Darstellung von Gruppe 13/15-Addukten.	20
5	Synthese der sekundären Arsa- und Stibaphosphane 1 und 2	22
6	Synthese der Lithiumarsa- bzw. Stibaphosphanidcyclen 3 und 4	24
7	Synthese der <i>t</i> butylsubstituierten Interpnictogenkettenmoleküle 5-8	27
8	Möglicher, über eine fünfgliedrige Kette verlaufender Reaktionspfad zum cyclischen Interpnictogen 9	33
9	Schrittweise Substitution zu Diaminen: Reaktion von <i>t</i> Butyldichloroarsan bzw. -stiban mit primären Aminen führt zu <i>t</i> Butylchloropnictaaminen I , II , IV und V . Umsetzungen mit Lithiumamiden führen zur Bildung der <i>t</i> Butylpnictadiamine 10-15	37
10	Zersetzung von I im Vakuum unter der Bildung der Verbindung III	38
11	Darstellung der Synthese von 16	41
12	Umsetzung von <i>in situ</i> metalliertem <i>t</i> Bu ₂ PH mit <i>t</i> BuAs(Cl)NH <i>t</i> Bu I zu 20	50
13	Metallierung von <i>t</i> Bu ₂ ENH ₂ (E = As, Sb) mit <i>n</i> BuLi zu 21 bzw. 22	53
14	Reaktion von Verbindung 21 mit <i>t</i> Bu ₂ SbCl resultiert im Arsastibaamin 23 unter Salzeliminierung.	56
15	Untersuchung des Reaktionsverhaltens von <i>t</i> Bu ₂ AsNH ₂ mit Gruppe 13-Alkylen. Nebst Ethaneliminierung entstehen die arsensubstituierten viergliedrigen M ₂ N ₂ -Cyclen 25-27 als farblose Feststoffe. Die Synthese von Verbindung 25 und 27 erfolgt in <i>n</i> Pentan bei -20 °C, die Synthese von 26 lösungsmittelfrei bei 130 °C.	61
16	<i>t</i> Bu ₂ AsNH ₂ reagiert mit dem Boranaddukt H ₃ B·SMe ₂ unter Adduktbildung und Wasserstoffeliminierung zu Verbindung 28	66
17	Verbindung 29 wird unter Isobutaneliminierung aus der Reaktion von <i>t</i> Bu ₂ AsNH ₂ und <i>t</i> Bu ₃ Al erhalten.	70
18	Darstellung der Synthese von Verbindungen 30 , 31 und 32 , ausgehend von primären Aminen und per- <i>t</i> butylsubstituierten Trielen.	72

19	Die Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ geschieht ausgehend von AsCl_3 unter Umsetzung mit dem $t\text{Bu}$ -GRIGNARD-Reagenz, darauf folgt Ammoniakgaseinleitung.	80
20	Schrittweise Substitution zu Diaminen: Reaktion von $t\text{Butyldichloroarsan}$ bzw. -stiban mit primären Aminen führt zu $t\text{Butylchloropnictaaminen I, II, IV und V}$. Umsetzungen mit Lithiumamiden führen zur Bildung der $t\text{Butylpnictadamine 10-15}$	92
21	Stepwise substitution to diamines: Reaction of $t\text{butyldichloro arsane and stibane}$ with primary amines lead to $t\text{butylchloropnicta amines I, II, IV and V}$. Subsequent reaction with lithium amides lead the $t\text{butylpnicta diamines 10-15}$	98

Tabellenverzeichnis

1	Übersicht der bekannten Interpnictogenverbindungen mit Elementkombi- nation NPAs	14
2	Übersicht der bekannten Interpnictogenverbindungen mit Elementkombi- nation NPSb	15
3	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen 3 und 4	25
4	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen 5 bis 8	29
5	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindung 9 . . .	35
6	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen II und III	39
7	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen 17 und 18	45
8	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindung 19 . . .	48
9	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindung 20 . . .	52
10	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen 21 und 22	54
11	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen 23 und 24	57
12	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen 25 und 26	63
13	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindung 28 . . .	67
14	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen 29 und 30	71
15	Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen 31 und 32	74
16	Auflistung möglicher Epitaxiepräkursoren nebst Siedepunkten und Mola- rer Massen.	85
17	Abkürzungsverzeichnis.	133

1 Einleitung

In der Informationstechnik kam es in den letzten Jahren zu enormen Fortschritten, die zum einen durch weiterentwickelte Fertigungsprozesse, zum anderen aber hauptsächlich durch neue Erkenntnisse in den Materialwissenschaften erreicht werden konnten. GORDON E. MOORE, Mitgründer von Intel, beschrieb 1965, dass „die Komplexität für Chips mit minimalen Herstellungskosten [...] grob um Faktor zwei in jedem Jahr [wächst]“. Diese Aussage, die vom Autor selbst als zutreffend für die nächsten zehn Jahre gehalten wurde, adelte bereits 1970 C. MEAD, ebenfalls ein Pionier der modernen Mikroelektronik, als Gesetz.^[1, 2]

Die Prognose für die Chipentwicklung wurde oft als nicht mehr zutreffend abgeschrieben. Zur gleichen Zeit gab es auch immer erneute Aussagen für das zukünftige technische bzw. ökonomische Ende des MOORE'schen Gesetzes. Die Halbleiterindustrie schaffte es jedoch, die Rechenleistung fortlaufend zu verdoppeln, sodass das Gesetz heute weiterhin, wenn auch in leichten Abwandlungen, gilt. Einige Aussagen über das technische bzw. ökonomische Ende sind in Abbildung 1 graphisch verdeutlicht. Darin sind zuletzt Aussagen von MOORE auszumachen, die ein technisch begründetes Ende gegen 2025 vorhersagen, andere vermuten dagegen ein fast ewiges Fortbestehen.^[3]

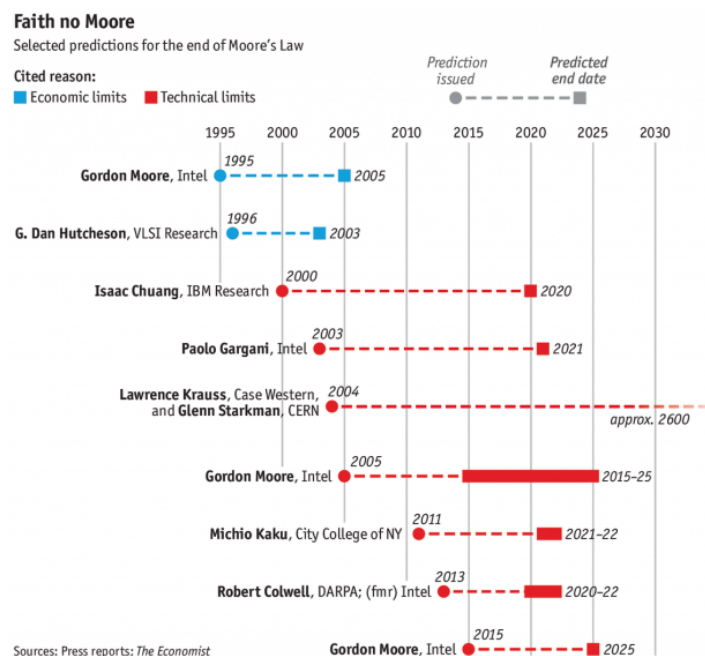


Abbildung 1: Ausgewählte Vorhersagen für das technische bzw. ökonomische Ende des MOORE'schen Gesetzes.^[3]

Analoge Ideen bzw. Aussagen, die die Entwicklung herausfordern, sind auch weiterhin nötig, um den Fortschritt auch in anderen Gebieten zu forcieren. Im nächsten Kapitel werden u. a. Vorhersagen zur Entwicklung der Solarzellentechnik aufgetan und das Eintreten dieser analysiert.

1.1 Solarzellen und Gruppe 13/15-Halbleiter

Der jährliche Weltenergiebedarf beläuft sich Schätzungen zufolge auf 12-13 TWa. Diese Energie erreicht die Erde in Form von Sonnenlicht in weniger als einer Stunde.^[4] Setzt man diese Fakten in Relation zueinander, so liegt nahe, dass mittels Solarzellentechnik ein nicht unbedeutender Beitrag zur Deckung des weiterhin wachsenden Energieverbrauchs der Erde geleistet werden kann. Gleichmaßen ist es durch Einsatz von Solarzellen möglich, die globale Erwärmung des Globus zumindest zu verzögern, da bei der Stromerzeugung keine schädlichen Treibhausgase freigesetzt werden. Letztere entstehen z. B. bei der Stromgewinnung aus fossilen Brennstoffen, welche außerdem in absehbarer Zeit zu Neige gehen werden.^[5]

Nachteilig für die Energiegewinnung, jedoch zugleich notwendig für das Ökosystem Erde, ist, dass die Einstrahlung der Sonnenenergie über die halbe Erdkugel verteilt ist, die Bestrahlungsstärke liegt daher nur bei ca. 1 kW pro Quadratmeter und Jahr. Eine enorme Fläche der Erde mit Solarzellen zu bedecken, um dem Energiebedarf gerecht zu werden, ist unpraktikabel. Deshalb ist die Entwicklung von Solarzellen mit einer hohen Effektivität bei der Umwandlung von Licht- in elektrische Energie notwendig. Diese Konversion beruht auf dem photoelektrischen Effekt, der 1839 von A. BECQUEREL entdeckt wurde. Elektron-Loch-Paare entstehen, wenn Photonen mit einer Energie größer als die der Bandlücke des Solarzellenmaterials eintreffen. Diese verursachen einen Stromfluss entlang des eingebauten abfallenden Potentials des Materials.^[5, 6]

In Abbildung 2 ist die real erreichbare Effizienz verschiedener Forschungssolarzellentypen im Zeitraum von 1976 bis heute dargestellt. Überprüft und laufend aktualisiert werden die Messwerte vom NREL.¹ Farblich gekennzeichnet sind dabei verschiedene Technologien. Neben den bekannten (Einkristall-) Siliziumsolarzellen (blau) existieren neu aufkommende (rot) und Dünnschicht-Solarzellen (grün). Die mit Abstand höchste Effizienz im Bereich von Mitte 20% bis hin zu 46% wird bei Mehrfachsolarzellen (*engl*: multijunction solar cells) erzielt, welche in zwei-, drei- und vierfachverbundene Bauteile

¹ national laboratory of the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, operated by the Alliance for Sustainable Energy, LLC.

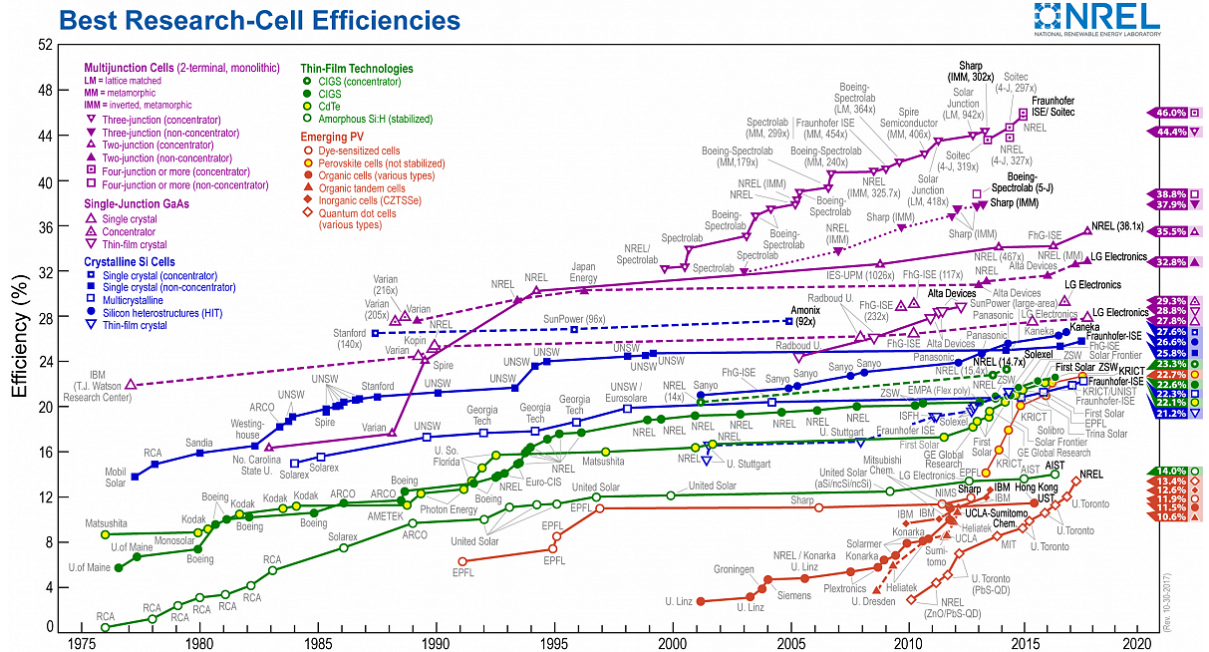


Abbildung 2: Vergleich der real erreichbaren Effizienzen verschiedener Forschungssolarzellentypen im Zeitraum von 1976 bis heute.^[7]

unterteilt werden.^[7]

Im Jahre 1998 beschrieben FRIEDMAN und Mitarbeiter die Entwicklung der mehrfachverbundenen Zellen von den damals existierenden zwei- bis zu den zukünftig zu erforschenden drei- und vierfachverbundene Zellen (siehe Abbildung 3) und errechnete

First junction GaInP absorbs light $E > 1.85 \text{ eV}$ tunnel junction second junction GaAs absorbs light $1.85 \text{ eV} > E > 1.4 \text{ eV}$ GaAs or Ge substrate 2 junction	First junction GaInP absorbs light $E > 1.85 \text{ eV}$ tunnel junction second junction GaAs absorbs light $1.85 \text{ eV} > E > 1.4 \text{ eV}$ tunnel junction third junction Ge absorbs light $1.4 \text{ eV} > E > 0.67 \text{ eV}$ Ge substrate 3 junction (Ge 3rd junction)	First junction GaInP absorbs light $E > 1.85 \text{ eV}$ tunnel junction second junction GaAs absorbs light $1.85 \text{ eV} > E > 1.4 \text{ eV}$ tunnel junction third junction GaInNAs absorbs light $1.4 \text{ eV} > E > 1 \text{ eV}$ GaAs or Ge substrate 3 junction	First junction GaInP absorbs light $E > 1.85 \text{ eV}$ tunnel junction second junction GaAs absorbs light $1.85 \text{ eV} > E > 1.4 \text{ eV}$ tunnel junction third junction GaInNAs absorbs light $1.4 \text{ eV} > E > 1 \text{ eV}$ tunnel junction fourth junction Ge absorbs light $1 \text{ eV} > E > 0.67 \text{ eV}$ GaAs or Ge substrate 4 junction
			First junction GaInP absorbs light $E > 1.85 \text{ eV}$ tunnel junction second junction GaAs absorbs light $1.85 \text{ eV} > E > 1.4 \text{ eV}$ tunnel junction third junction GaInNAs absorbs light $1.4 \text{ eV} > E > 1 \text{ eV}$ tunnel junction fourth junction Ge absorbs light $1 \text{ eV} > E > 0.67 \text{ eV}$ GaAs or Ge substrate 4 junction
			First junction GaInP absorbs light $E > 1.85 \text{ eV}$ tunnel junction second junction GaAs absorbs light $1.85 \text{ eV} > E > 1.4 \text{ eV}$ tunnel junction third junction GaInNAs absorbs light $1.4 \text{ eV} > E > 1 \text{ eV}$ tunnel junction fourth junction Ge absorbs light $1 \text{ eV} > E > 0.67 \text{ eV}$ GaAs or Ge substrate 4 junction
			First junction GaInP absorbs light $E > 1.85 \text{ eV}$ tunnel junction second junction GaAs absorbs light $1.85 \text{ eV} > E > 1.4 \text{ eV}$ tunnel junction third junction GaInNAs absorbs light $1.4 \text{ eV} > E > 1 \text{ eV}$ tunnel junction fourth junction Ge absorbs light $1 \text{ eV} > E > 0.67 \text{ eV}$ GaAs or Ge substrate 4 junction

Abbildung 3: Entwicklungsstand der mehrfachverbundenen Solarzellen in 1998. Von der existierenden zweifachverbundenen (GaIn)P/GaAs-Zellen hin zu zukünftig drei- und vierfachverbundenen Bauteilen.^[8]

die erwartbaren Effizienzen, die auf der Erdoberfläche bis zu 42% betragen können. Auch wenn die Aussage einen anderen Charakter als die von MOORE hat, verlief die Entwicklung positiv, sodass die von FRIEDMAN vorhergesagte Effizienz bereits im Jahre 2010 erreicht werden konnte.^[7, 8]

Mehrfachsolarzellen sind im Vergleich zu ein- oder multikristallinen Siliziumsolarzellen deutlich teurer. Der Haupteinsatzzweck besteht daher bei Anwendungen, die eine hohe Energieausbeute auf geringen Flächen benötigen. Ein Beispiel dafür sind die Sonnensegeln von Raumsonden. Mehrfachsolarzellen finden aber auch Anwendung auf der Erde. Mittels Konzentrator, welcher das auf eine große Fläche einstrahlende Sonnenlicht auf eine kleinere Solarzelle bündelt, können diese effizienter bezüglich Kosten und Energieausbeute betrieben werden.^[8, 9]

Eine mögliche vierfachverbundene Solarzelle besteht aus halbleitenden Schichten Germanium, (GaIn)(NAs)², GaAs und (GaIn)P, die auf das Substrat Galliumarsenid oder Germanium epitaktisch aufgewachsen werden. Jede dieser Schichten absorbiert das sichtbare Licht in charakteristischen Wellenlängenbereichen und wandelt diese in elektrische Energie um, sodass in der Addition eine höhere Effizienz erzielt werden kann. Die Energieflussdichte des solaren Strahlungsspektrums ist in Abhängigkeit der Wellenlänge

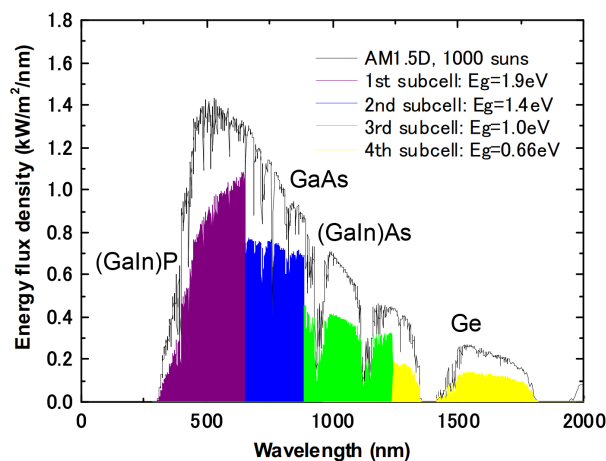


Abbildung 4: Aufgetragen ist die Energieflussdichte in Abhängigkeit der Wellenlänge des solaren Strahlungsspektrum (schwarz) sowie die Energienutzung einer Ge (gelb), (GaIn)(NAs) (grün), GaAs (blau) und (GaIn)P (violett) vierfachverbundenen Solarzelle.^[5]

² Die Notation der beiden Gruppe 13-Elemente in Klammern soll andeuten, dass die Elemente im Kristall statistisch auf den Gitterplätzen der Gruppe 13 verteilt sind. Das gilt ebenso für die Gruppe 15-Elemente, sodass immer ein Verhältnis von 1:1 bezüglich der Gruppe 13- und 15-Elemente vorherrscht.

in Abbildung 4 dargestellt. Der Absorptionsbereich der jeweiligen Schicht ist farblich abgehoben.^[5, 8]

Anstatt des ternären Materials (GaIn)As wird heutzutage das quaternäre (GaIn)(NAs) eingesetzt, da es zwei Anforderungen erfüllt: Zum einen besitzt es die Gitterkonstante von Germanium, so dass damit ein epitaktisches Aufwachsen möglich ist, zum anderen absorbiert dieses Material im Bereich von 1.4-1 eV. Durch Verdünnung von GaAs mit den Homologen Indium bzw. Stickstoff findet das sogenannte *band-gap-engineering* statt: Wird der In-Anteil erhöht, führt dies zu einer geringeren Bandlücke und einer größeren Gitterkonstante. Um letztere wiederum zu verringern, werden einige Prozent Stickstoff auf die Gitterplätze des Arsens eingebaut. Neben der gewünschten Kontraktion des Gitters wird gleichermaßen die Bandlücke verringert. Durch diese zwei Stellschrauben können die Bandlücke sowie die Gitterkonstante eingestellt werden. Grafisch dargestellt ist die Abhängigkeit dieser Größen in Abbildung 5.^[10–12]

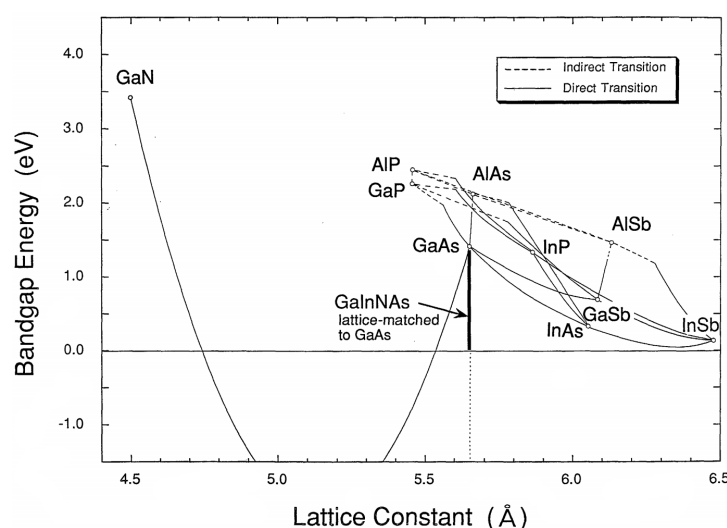


Abbildung 5: Auftragung der Bandlücke in eV gegen die Gitterkonstante in Ångström verschiedener Gruppe 13/15-Verbindungshalbleiter.^[11]

Mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (*engl.* metall organic vapour phase epitaxy, MOVPE) können halbleitende Schichten abgeschieden werden, wie zum Beispiel Gruppe 13/15-Verbindungshalbleiter³, auf die im nächsten Kapitel eingegangen werden.

³ In der Physik und Halbleiterindustrie ist die Notation 'III-V-Halbleiter' anstatt '13/15-Halbleiter' üblich, in dieser Arbeit erfolgt die Benennung der Gruppe jedoch konsequent nach IUPAC.^[13]

1.2 Abscheidung dünner Schichten - PVD, CVD und MOVPE

Beschichtungen sind für die Fertigung von Leiter-, Halbleiter- und Dielektrikaschichten, aber auch für Schneidewerkzeuge mit Schichtdicken im Nano- bis Mikrometerbereich nötig. Möglichkeiten der Herstellung dieser bieten verschiedenen Dampfbeschichtungsmethoden, die in zwei Kategorien aufgeteilt werden können: Zum einen die physikalische Gasphasenabscheidung PVD (*engl.* physical vapour deposition) und die chemische Gasphasenabscheidung CVD (*engl.* chemical vapour deposition), welche jeweils in weitere Unterkategorien gliederbar sind.

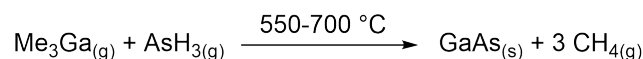
Mittels PVD werden dünne Schichten mit physikalischen Mitteln abgeschieden. Dazu werden Ausgangsmaterialien in die Gasphase gebracht, zum beschichtenden Substrat geführt, an dem diese kondensieren, wodurch eine Beschichtung erhalten wird. Dies kann durch Aufdampfen im Hochvakuum, Kathodenzerstäubung, Plasma-Diffusionsverfahren und zahlreiche weitere Verfahren erfolgen.^[14, 15] Ein prominentes Beispiel ist die goldene TiN-Schicht, die per PVD auf Schneidewerkzeuge aufgetragen wird. Dies führt zu Verbesserungen u. a. im Bezug auf Lebensdauer des Werkzeugs, den Energieverbrauch während des Schneidevorgangs sowie hinsichtlich der Bearbeitbarkeit von harten Materialien.^[16]

Die CVD ähnelt der PVD in vielen Aspekten, das Auftreten von chemischen Reaktionen während der Abscheidung ist das Unterscheidungskriterium. GaAs kann zum einen ausgehend von Gallium, HCl und Arsan gewachsen werden. Eine weitere Präkursorkombination ist AsCl₃ und Gallium. Diese wird abgeschieden, indem Wasserstoff durch die flüssige Gruppe 15-Verbindung geleitet wird. AsCl₃ reagiert mit Wasserstoff bei 425 °C zu gasförmigen As₂ im Reaktor, das weiter zu As₄ aggregiert. Das dabei freiwerdende HCl überführt Gallium als GaCl bei 800 °C in die Gasphase. Aus der übersättigten Gasphase findet die Abscheidung auf dem kühleren Substrat statt. Auf diese Weise können großflächige Halbleiter mit einer hohen Reinheit gewachsen werden.^[17, 18]

Der Einsatz von Metallorganylen findet z. B. bei der Abscheidung von aluminiumhaltigen Schichten statt, da flüchtige Al-Cl-Spezies erst bei sehr hohen Temperaturen existieren. Dieser Prozess wird metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (*engl.* metal organic chemical vapour deposition MOCVD) genannt. Erstmals angewendet wurde diese von DIDCHENKO *et al.* um mittels InMe₃ und Phosphan InP-Pulver abzuscheiden.^[19] In 1968 beschrieb MANASEVIT erstmals die Epitaxie von GaAs ausgehend von GaEt₃ und Arsan und benannte das Verfahren MOCVD, um damit den Gasphasentransport der metallorganischen Verbindung zu betonen.^[20] In den darauffolgenden Jahren fanden auf diesem Gebiet rege Forschungsaktivitäten statt: Die Abscheidung binärer und ter-

närer Gruppe 13/15-Materialsysteme der Elemente Al, Ga, In, N, P, As und Sb wurden untersucht. Zum Einen wurden Verbesserungen während der Epitaxie erzielt, sodass quaternäre Strukturen mit abrupten Interfaces hergestellt werden konnten. Zum Anderen wurde die Reinheit der Präkursoren z. B. durch Addukt-Aufreinigung verbessert.^[21] Der in der heutigen Zeit meistens verwendete Begriff der metallorganische Gasphasenepitaxie (*engl.* metall organic vapour phase epitaxy, MOVPE) ist ein spezieller Anwendungsfall der MOCVD, bei dem die Elemente epitaktisch auf ein Substrat abgeschieden werden, sodass einkristalline Halbleiter entstehen.

Im MOVPE-Prozess werden klassischerweise Trimethyl- und Triethylverbindungen der Gruppe 13-Elemente in Verbindung mit den Gruppe 15-Wasserstoffverbindungen Phosphan bzw. Arsan eingesetzt, um eine halbleitende 13/15-Schicht zu erhalten. Neben der Wahl zahlreicher Parameter, wie z. B. Druck, Temperatur, Fluss steht seit einiger Zeit ein immer größer werdendes Angebot an verschiedenen Präkursoren zur Verfügung, deren Behandlung in Kapitel 1.3 stattfindet. Diese zahlreichen Stellschrauben führen dazu, dass der MOVPE-Prozess extrem komplex ist. Eine vereinfachte Beschreibung ist in Schema 1 dargestellt. Trimethylgallan reagiert mit Arsan in der Gasphase zu sich abscheidendem Galliumarsenid, Methan wird als gasförmiges Nebenprodukt erhalten.



Schema 1: Reaktion der Präkursoren GaMe_3 mit Arsan in der Gasphase resultiert in GaAs unter Abspaltung von Methan.^[21]

Vor dieser Reaktion wird ein Transportgas (meist Wasserstoff, aber auch Stickstoff) mit einem unter Normalbedingungen flüssigen Präkursor gesättigt und in die Reaktionskammer geleitet. Präkursoren in gasförmigem Zustand werden direkt zugeleitet. Während der in der Reaktionsgleichung gezeigten Pyrolyse geschieht zugleich die Epitaxie des Halbleitermaterials. Als letzter Schritt steht die Entfernung der Nebenprodukte (hier: Methan) an. Der detaillierte Vorgang ist in Abbildung 6 gezeigt und kann in folgende Einzelschritte unterteilt werden:

- Massentransport der Reaktanden als Gasstrom in die Gasflussregion oberhalb der Abscheidungszone
- Gasphasenreaktionen führen dort zu reaktiven Intermediaten und Nebenprodukten
- Intermediate diffundieren zur Substratoberfläche
- Adsorption der Intermediate auf der Substratoberfläche
- Oberflächendiffusion der Intermediate zur Wachstumsstelle

- Oberflächenreaktionen führen zur Abscheidung der Schicht sowie zu Nebenprodukten, die desorbiert werden
- Massentransport der flüchtigen Nebenprodukte in die Gasflussregion und Beseitigung derer^[21]

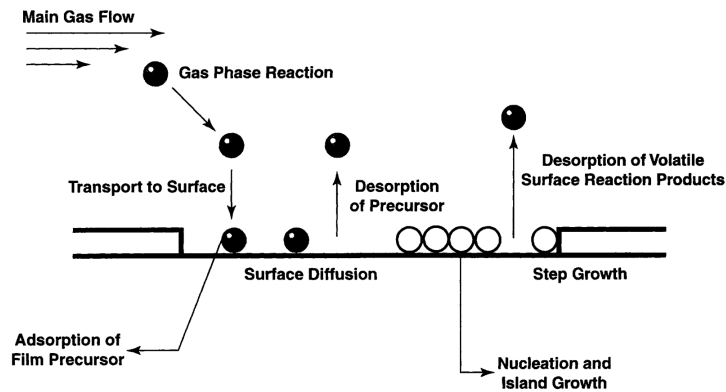


Abbildung 6: Transport- und Reaktionsprozesse in der CVD.^[22]

Der Aufbau eines MOVPE-Reaktors wird im Folgenden nur kurz beschrieben. Dieser besteht aus drei Baugruppen: Ein Präkursorquellenverdunster inklusive Gasregelsystem zur Versorgung mit Reaktanden, ein mittels IR-Strahlen beheizbarer Suszeptor sowie ein Evaporationssystem mit Abgasreinigung. Verschiedene Reaktordesigns haben sich im Laufe der Zeit durchgesetzt: Eine horizontale Anordnung findet vor allem in der Forschung Anwendung, größere Durchsätze werden bei planetary-, showerhead-, vertical- und roating disc-Aufbauten erzielt. Die Präkursoren werden in elektropolierte Edelstahlbehälter, sogenannte Bubbler, abgefüllt, die mit Federbalg-Eckventilen verschlossen werden. Sie werden für die Lagerung und den Transport genutzt und zur Anwendung an den MOVPE-Reaktor angeschlossen. Um präkursorgesättigtes Gas zu erhalten, wird dieses durch ein Dip-Tube in die Flüssigkeit geleitet.^[21] Der Inhalt der Bubbler, die Präkursoren, ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

1.3 Präkursoren für die MOVPE

Die CVD wird genutzt um Dünnschichten herzustellen. Die Elemente, aus der die Schicht besteht, werden in Form von Präkursoren eingebracht. Diese Präkursormoleküle bestehen aus dem abzuscheidenden Element und Substituenten (auch als Liganden oder Reste bezeichnet). Letztere sollen möglichst nicht in die Schicht eingebaut werden, sondern während der thermischen Zersetzung in der Gasphase aus dem Reaktor entfernt werden. Dabei werden hohe Anforderungen an Präkursoren bezüglich Reinheit, Reaktivität, Flüchtigkeit sowie bei der Synthese gestellt. Diese Voraussetzungen werden in Kapitel 3.5.1 erarbeitet.

1.3.1 Herkömmliche Gruppe 13- und 15-Präkursoren

Als Präkursor der **Gruppe 13 Elemente** dient neben Me_3Ga vor allem Et_3Ga , das sich aufgrund der höheren Stabilität von Ethyl- im Vergleich zu Methylradikalen bei niedrigeren Temperaturen zersetzt und das bei Verwendung einen geringeren Kohlenstoffeinbau in die halbleitende Schicht verursacht.^[21] Aufgrund der Themenstellung dieser Arbeit wird im Folgenden hauptsächlich auf Präkursoren der Gruppe 15 eingegangen.

Phosphan, das bereits bei der erstmaligen Anwendung der MOVPE eingesetzt wurde, ist neben Arsan das am weitesten verbreitete Präkursorgas der Gruppe 15-MOVPE-Quellen. Beide Wasserstoffverbindungen stellen nicht nur das **Gruppe 15-Element** bereit, sie generieren *in situ* Wasserstoffradikale beim Zerfall des Präkursors. Diese reagieren mit den Alkylresten der Gruppe 13-Präkursoren zu gasförmigen Alkanen, die mit dem Gasstrom abtransportiert werden. Trotzdem sind mittlerweile flüssige Präkursoren aufgrund der leichteren Handhabung und der besseren Zersetzungseigenschaften bevorzugt. Zahlreiche alkyl- bzw. arylsubstituierte Phosphor- und Arsenverbindungen wurden daher als Präkursoren getestet.^[23]

Trialkylarsane können ausgehend von AsCl_3 durch Umsetzung mit den Alkylierungsmitteln ZnEt_2 und AlEt_3 , verschiedenen GRIGNARD-Reagenzien oder Lithiumorganylen erhalten werden. Nachteilig bei Trialkylverbindungen ist die Abwesenheit von arsengebundenem Wasserstoff. Aufgrund dessen sind während der Zersetzung Wasserstoffradikale abwesend, die ansonsten Kohlenstofffragmente in Alkane überführen, welches den Kohlenstoffeinbau vermindert. Alternativen dazu sind mono- oder dialkylierte Arsane, sie werden durch Reduktion von Alkylarsensäure mit Zink/HCl oder von alkylierten Arsenchloriden mit Lithiumbor- oder Lithiumaluminiumhydrid erhalten. Sämtliche $\text{R}_x\text{AsH}_{3-x}$ -Verbindungen sind flüssig, die einzige Ausnahme ist das gasförmige MeAsH_2 . Zur Beur-

teilung der Toxizität dienen u. a. LC_{50} -Werte. Obwohl einige Werte der Flüssigkeiten das zwei- bis fünffache des Wertes des Arsans betragen, ist die Handhabung flüssiger Arsenverbindungen in Kontrast zu sich bei Unfällen sehr schnell ausbreitenden und dadurch inhalierbaren Gasen in der Praxis deutlich ungefährlicher.^[21]

Die Arsenverbindung $tBuAsH_2$ (TBA) wird seit geraumer Zeit erfolgreich in der MOV-PE eingesetzt, der Zerfallsweg ist zudem durch quantenchemische Rechnungen untersucht worden. TBA zeichnet sich gegenüber Arsan durch die um $150^\circ C$ geringere Zersetzungstemperatur, sowie durch die bei der Zersetzung entstehenden $[AsH]$ -Fragmente aus, deren Wasserstoffradikale bei der Zerlegung mit Alkylradikalen reagieren. Das hat einen geringeren Kohlenstoffeinbau in die halbleitende Schicht zur Folge. Das Phosphoranaloga $tBuPH_2$ (TBP) wird ebenfalls häufig eingesetzt.^[22, 24, 25]

Stiban, SbH_3 , ist synthetisch zugänglich, zersetzt sich jedoch bereits unterhalb der Anwendungstemperatur und lässt daher keinen Einsatz als Präkursor zu. Trialkylstibane sind via GRIGNARD-, Organolithium- oder Organoaluminiumreagenzien darstellbar; der gebräuchlichste Präkursor ist $SbEt_3$ (TESb). Aufgrund des geringen Dampfdrucks sind neben $tBuMe_2Sb$ auch Mono- oder Dialkylstibane von Interesse.^[21, 23, 26]

Bei Stickstoffpräkursoren bestehen verschiedene Problematiken: Ammoniak besitzt starke N-H-Bindungen, eine Zersetzung von nur 15% ist bei $950^\circ C$ im MOVPE-Reaktor vorzufinden. Auch eine katalysierte Zersetzung durch die GaN-Oberfläche erzielt keine besseren Werte. Bei niedrigeren Temperaturen von ca. $400^\circ C$ zersetzen sich z. B. Hydrazin und auch das häufig angewandte 1,1-Dimethylhydrazin (UDMH_y). Letzteres besitzt nur eine geringe Effizienz bezüglich der Stickstoffeinbaurrate. Der Grund dafür ist, dass beim Zerfall im Reaktor hauptsächlich Distickstoff entsteht, das als unreaktives Gas nicht in die Schicht einbaut. Nach JONES ist u. a. im Bereich der Gruppe 13-Nitride der Einsatz konventioneller Präkursoren problematisch, die Suche nach Alternativen sollte angestrengt werden.^[22, 23, 27]

1.3.2 Einquellenpräkursoren

Fortschritte in der metallorganischen Synthese der letzten Jahrzehnte führten dazu, dass Wege zu organisch substituierten Verbindungen aufgedeckt wurden, die mehrere Gruppe 13- sowie Gruppe 15-Elemente in einem Molekül enthalten. **Gruppe 13/15-Einquellenpräkursoren** (*engl.* single source precursor SSP) sind metallorganische Verbindungen, die sich dadurch auszeichnen, dass sie beide in eine Halbleiterschicht einzubringende Elemente der Gruppe 13 und 15 beinhalten. Von Vorteil ist, dass nur eine Präkursorquelle zur Abscheidung benötigt wird, wodurch auch Vorreaktionen nicht mehr

auftreten. Zudem kann bei niedrigeren Temperaturen abgeschieden werden.^[22]

Pionierarbeit auf diesem Feld leisteten BEACHLEY und COATES mit der Synthese der Verbindungen R_2M-ER_2 ($M = Al, Ga, In$; $E = P, As$; $R = Me, Et$), die alle eine kovalente Bindung zwischen Gruppe 13 und -15-Element aufweisen.^[28, 29] MOVPE-Studien mit den als SSP eingesetzten Verbindungen $[tBu_2AsGaR_2]_2$ ($R = Me, Et$) und $Ga(As tBu_2)_3$ wurden von COWLEY und JONES unternommen. Letztere wurde von ihnen als guter SSP für GaAs betitelt, der geringen Kohlenstoffeinbau verursacht sowie eine um 200 °C geringere Abscheidungstemperatur gegenüber TMGa und Arsan besitzt.^[30]

Darüber hinaus sind weitere SSPs bekannt: Die Verbindung $[Me_2InPtBu_2]_2$ wurde für InP-Schichten eingesetzt. Kein detektierbarer Kohlenstoff wurde in AlN-Schichten, die mit der trimeren Verbindung $[Me_2AlNH_2]_3$ hergestellt wurden, gefunden.^[31] Vor kurzem wurde mittels $[Ga(bdma)H_2]$ ($bdma = N,N'$ -Bis(dimethylamino)acetamidinato) die ternäre Schicht Ga(NAs) gewachsen, dieser SSP liefert eine höhere N-Einbaueffizienz im Vergleich zu UDMHy.^[32]

Als nachteilig stellte sich im Verlauf der Anwendung das nicht änderbare Gruppe 13/15-Verhältnis während der Abscheidung dar, so wird doch meist ein Überangebot der Gruppe 15-Quellen im MOVPE-Reaktor benötigt. Zudem fehlt der entscheidende technologische Vorteil gegenüber den herkömmlichen Präkursoren, damit der Einsatz in der Industrie wirtschaftlich ist.^[22, 23]

Binäre Gruppe 15-Einquellenpräkursoren sind metallorganische Verbindungen, die zwei unterschiedliche Elemente der Gruppe 15 beinhalten. Diese Präkursoren stellen jene Gruppe 15-Elemente zur Verfügung, die mittels MOVPE in die Halbleiterschicht eingebaut werden sollen. Durch den zusätzlichen Einsatz einer oder mehrerer Gruppe 13-Quellen können so ternäre oder multinäre Halbleiterschichten synthetisiert werden.

Die Epitaxie von ternären Nitriden wie z. B. Ga(NAs) mit UDMHy als Stickstoffquelle und weiteren Gruppe 15- sowie 13-Quellen ist etabliert. Unerwünscht sind die benötigten hohen Partialdrücke der Stickstoffquelle während der Abscheidung, die zu einem hohem Verbrauch des N-Präkursors führen. UDMHy muss in einem 10- bis 100-fachem molarem Überschuss im Vergleich zur zweiten Gruppe 15-Quelle eingesetzt werden, um Stickstoffanteile von 1-10% erzielen zu können. Diese mangelnde Effizienz könnte durch binäre Gruppe 15-Einquellenpräkursoren, die zwei Gruppe 15-Elemente in einem Molekül enthalten, verbessert werden, da beide Elemente durch das im Molekül vorgegebene Verhältnis in die Reaktionskammer gelangen. Des Weiteren entfällt das Berücksichtigen verschiedener Zersetzungstemperaturen, Dampfdrücke und die damit verbundenen unterschiedlichen Diffusionsraten der verschiedenen Gruppe 15-Quellen. Nicht mehr vor-

handen ist dabei der Vorteil, dass nur ein Einquellenpräkursor bei der Epitaxie von binären Halbleitern eingesetzt werden muss. Dieser Nachteil kann aber durch energetische, wirtschaftliche sowie auch durch atomökonomische Gesichtspunkte wettgemacht werden.^[33]

Anfang der 1990er wurde $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{As}$ (TDMAAs) als erste substituierte binäre Gruppe 15-Verbindung in der MOVPE-Epitaxie eingesetzt. Dabei sollte es jedoch nur als Arsenquelle dienen. Bei der Abscheidung von GaAs lieferte die Verbindung keine besseren Ergebnisse im Vergleich zum Arsan, zudem wurde der Einbau von Stickstoff als Nachteil angesehen.^[34–38]

Auch die schwereren Homologen $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{E}$ ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) kamen nur als E-Präkursoren und nicht als N-Präkursoren zur Anwendung.^[39, 40] Nach bestem Wissen wurde bisher von keiner Gruppe 13/15-Epitaxie mit zwei Gruppe 15-Elementen berichtet, die durch einen binären Gruppe 15-Einquellenpräkursor bereitgestellt wurde.

1.4 Pnictogene

Die 15. Gruppe des Periodensystems trägt die Bezeichnung Stickstoffgruppe. Weitere Namen für diese sind Pentele, Pnicogene sowie Pnictogene. Sie enthält neben dem namensgebenden Stickstoff (N) die Elemente Phosphor (P), Arsen (As), Antimon (Sb) und Bismut (Bi).^[26] Das künstlich erzeugte Transuran Moscovium (Mc) ist ebenfalls dazugehörig. Die fünf bisher beobachteten Isotope besitzen Halbwertszeiten im Bereich von wenigen hundert Millisekunden.^[41] Von der ersten Entdeckung wurde 2004 berichtet, die offizielle Namensgebung geschah nach weiteren Nachweisen Ende November 2016 durch die IUPAC. Zuvor wurde es als Element 115 bzw. Eka-Bismut bezeichnet.^[42, 43]

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) stellte 2016 in der *Aktuellen Wochenschau* die Elemente des Periodensystems in einer wöchentlichen Artikelserie ausführlich vor. Die Autoren schrieben dabei u. a. über die Eigenschaften der Pnictogene, die Entdeckung, Gewinnung, allotrope Modifikationen, bis hin zu früheren, heutigen sowie zukünftigen Anwendungen, sodass an dieser Stelle darauf verwiesen wird.^[44–48]

Ausführlicher wird im nächsten Kapitel auf die Verbindungen der Elemente untereinander eingegangen.

1.5 Interpnictogenverbindungen und deren Cyclen

Interpnictogene sind Verbindungen, die mindestens zwei Atome aus der Stickstoffgruppe beinhalten, die untereinander eine oder mehrere Bindungen ausbilden und gewöhnlich organische aber auch anorganische Substituenten tragen. Es sind vorwiegend Interpnictogencyclen in der Literatur beschrieben, eine kettenartige oder gar radiale, verzweigte Anordnungen sind seltener anzutreffen. Nachfolgend werden literaturbekannte Interpnictogene anhand ihrer Elementzusammensetzung kategorisiert und besprochen.

Bisher existiert kein synthetischer Zugang zu Molekülen, die sämtliche Pnictogene enthalten. $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SbCl}_2)\text{As}=\text{PMes}^*$ ist das einzige neutrale Molekül, das alle Elemente bis auf Bi enthält. Die Struktur der substituierten **quaternären Verbindung** im Kristall (Abbildung 7 a) wurde von A. SCHULZ und Mitarbeitern beschrieben. Sie besteht aus einer Sb-N-As-P-Interpnictogenkette, wobei N und P mit Mes^* substituiert sind. Zwischen dem As- und P-Atom befindet sich eine Doppelbindung. Ein viergliedriger, aus verschiedenen Elementen bestehender Interpnictogencyclus, der durch Reduktion dieser Verbindung mit Magnesium erhalten werden sollte, konnte nicht erzielt werden. Stattdessen wurde Zersetzung beobachtet.^[49] DEHNICKE beschrieb den viergliedrigen, kationischen, Me_3P -substituierten AsSbN_2 -Ring $[\text{ClAs}(\mu\text{-N}(=\text{PMe}_3))_2\text{SbCl}_4]^+$, der ein Antimonatom in der Oxidationsstufe V beinhaltet (Abbildung 7 b). Gebildet wird diese quaternäre Verbindung durch Reaktion von $[\text{ClAs}(\text{N}=\text{PMe}_3)]_2\text{Cl}_2$ mit zwei Äquivalenten SbCl_5 .^[50]

Die **ternären Elementkombinationen PSbBi**, **PAsBi** sowie **AsSbBi** treten bisher in keiner veröffentlichten Struktur im Kristall auf, benachbarte **N**-, **As**- und **Bi**-Atome sind gleichermaßen unbekannt. Die Kombination **NSbBi** tritt in den ebenfalls

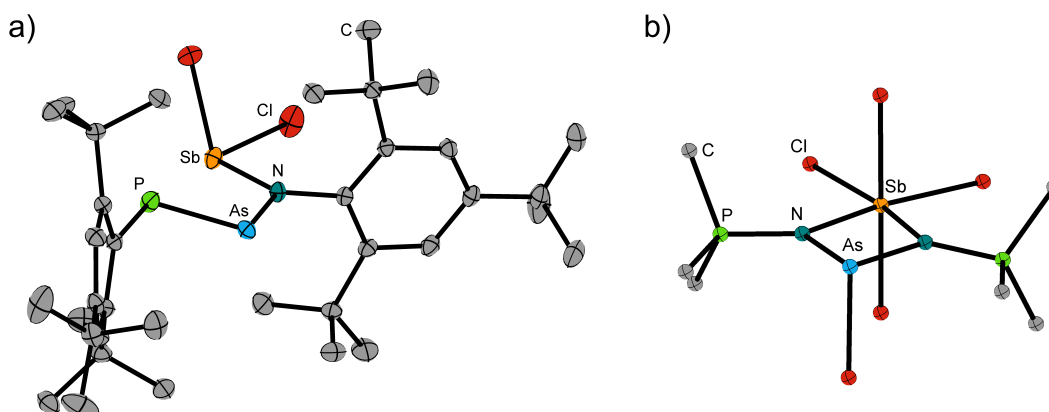


Abbildung 7: Darstellung der Molekülstruktur im Kristall substituiert quaternärer Interpnictogene. a) $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SbCl}_2)\text{As}=\text{PMes}^*$ ^[49]; b) $[\text{ClAs}(\mu\text{-N}(=\text{PMe}_3))_2\text{SbCl}_4]^+$ ^[50].

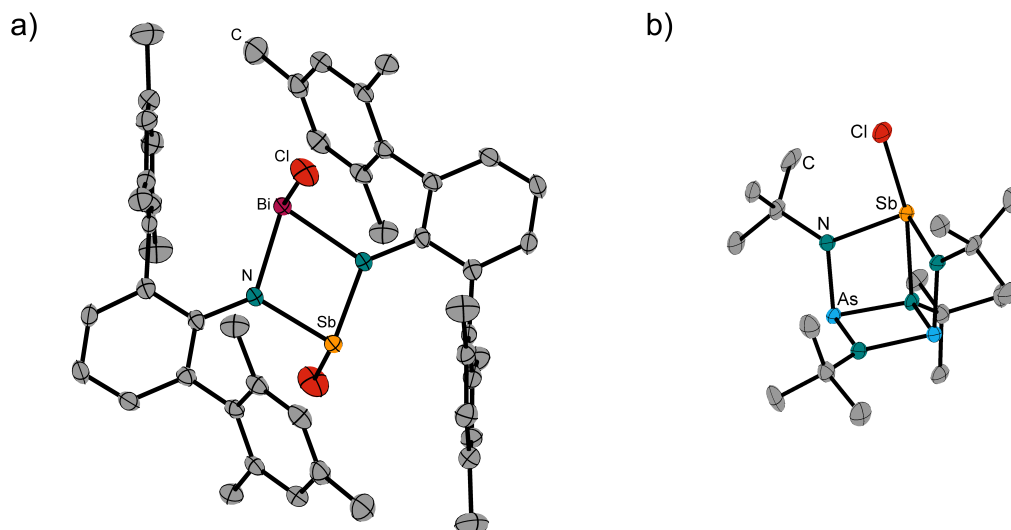


Abbildung 8: Darstellung der Molekülstruktur im Kristall substituierten ternärer Interpnictogene. a) $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2\text{BiCl}]^{[51]}$; b) $(t\text{BuN})_3\text{As}_2\text{SbCl}^{[52]}$.

von A. SCHULZ beschriebenen hellroten Kristallen auf. Eine Röntgenstrukturanalyse jener bringt einen viergliedrigen SbBiN_2 -Ring in Verbindung $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2\text{BiCl}]$ zum Vorschein, dargestellt ist dieser in Abbildung 8 a). Der Synthesepfad verläuft über das schwere Gruppe 15-Allylanaloga $[(\text{TerN})_2\text{Sb}]\text{MgCl}\cdot\text{thf}$, das mit BiCl_3 unter Magnesiumchlorideliminierung umgesetzt wird.^[51]

Tabelle 1: Übersicht der bekannten Interpnictogenverbindungen mit Elementkombination **NPAs**.

Kategorie	Anzahl	Literaturstelle
lineare Moleküle		
$[\text{P}-\text{As}-\text{N}]$	3	[53–55]
$[\text{As}=\text{N}^+=\text{P}]$	5	[56–58]
Nb-koordinierendes $[\text{As}=\text{P}=\text{N}]$	1	[59]
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PA}^+\text{PN}_3]$	1	[60]
$(\text{F}_3\text{C})_2\text{As}-\text{N}=\text{PPh}_3$, auch Os koord.	3	[61]
Cyclen		
Interpnictogenpolycyclen	7	[62–68]
vier- und sechsgliedrige Ringe	2	[69, 70]
fünfgliedrige Ringe, As-P-verknüpft	2	[71]
N-substituierte As_2P_2 -Ringe	1	[49]
Ringe mit einem C-Baustein	5	[58, 72, 73]

Vertreter der **PA**Sb****-Gruppe sind nicht bekannt, weiterhin selten sind die der **NA**Sb****-Gruppe. Dazu gehören die drei von BELTER und WALTER dargestellten polycyclischen Amide, die sich in der Zusammensetzung bis auf die Alkylsubstituenten am Stickstoffatom nicht unterscheiden. Die zentrale Einheit kann als verzerrter N_4 -Tetraeder beschrieben werden, der dreifach von As- bzw. Sb-Atomen überkappt ist. Die *seco*-Norcuban-Struktur der *t*butylsubstituierten Verbindung ist in Abbildung 8 b) gezeigt.^[52]

Molekülstrukturen von Verbindungen mit benachbarten N-, P und As- sowie N-, P- und Sb-Atomen sind dagegen zahlreich vorzufinden. Eine Übersicht der linearen und radialen Moleküle sowie Cyclen ist daher in Tabelle 1 und 2 gegeben. Bei beiden Elementkombinationen treten Cyclen häufiger als lineare oder radiale Anordnungen der Pnictogene im Molekül auf. Drei Verbindungen mit benachbarten, einfachgebundenen **As**-, **N**- und **P**-Atomen sind bekannt, ebenfalls sind $[As=N^+=P]$ -Einheiten zahlreich. ANG berichtet von der via Staudingerreaktion hergestellten Verbindung $(F_3C)_2As-N=PPh_3$, deren Übergangsmetallkomplexe mit Osmium ebenfalls beschrieben sind.^[61] Interpnictogenpolycyclen sind am häufigsten anzutreffen, weniger bekannt sind vier-, fünf- bzw. sechsgliedrige Ringe. Dagegen sind Ringe, die neben Pnictogen- ebenfalls aus Kohlenstoffbausteinen aufgebaut sind, wiederum häufiger beschrieben.

Eine Übersicht der Moleküle mit benachbarten **N**-, **P**- und **Sb**-Atomen ist in Tabelle 2 gegeben. Sämtliche nicht cyclische Moleküle sind von DEHNICKE, NEUMÜL-

Tabelle 2: Übersicht der bekannten Interpnictogenverbindungen mit Elementkombination **NPSb**.

Kategorie	Anzahl	Literaturstelle
lineare bzw. radiale Moleküle		
$[P-Sb-N]$	1	[53]
$[N=PNSb]$	1	[74]
$(Ph_3P=N)_3Sb^+$	3	[75, 76]
$PN=Sb^{V+}P$	1	[77]
Cyclen		
Interpnictogencyclen	10	[66, 67, 74, 78–82]
fünfgliedrige Ringe, Sb-P-verknüpft	1	[71]
drei, durch N-P-verknüpfte 4-Ringe	1	[83]
Ringe mit C-Bausteinen	5	[58, 74, 84]
<i>seco</i> -Norcubane	5	[85, 86]
Polycyclen	1	[87]

LER, A. SCHULZ und Mitarbeitern beschrieben worden. Vier Vertreter beinhalten ein Stiboniumkation als zentrales, radial umgebenes Atom, wiederum zwei bestehen aus linearen Interpnictogenketten.^[53, 74–77] Interpnictogencyclen stellen die größte Gruppe der cyclischen NPSb-Verbindungen dar, davon abgesehen tritt die Struktur des *seco*-Norcubans häufig auf.^[66, 67, 74, 78–82, 85, 86] Pnictogencyclen, die zudem Kohlenstoffbausteine enthalten, sind wiederum zahlreicher als durch Sb-P verknüpfte Ringe und Polycyclen.^[58, 71, 74, 84, 87] Exemplarisch ist ein viergliedriger N_2Sb_2 -Ring in Abbildung 9 links gezeigt. Dieser ist via N-P-Bindungen mit zwei N_2P_2 -Ringen verbunden und wird durch Umsetzung von $[\text{tBuNHP}(\mu\text{-NtBu})_2\text{PNH}_2]$ mit $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ erhalten.^[83]

Von den 50 literaturbekannten Strukturen, die im Molekül die Elemente **N**, **P** und **Bi** enthalten, befinden sich diese bei acht Strukturen in direktem Kontakt miteinander. Sie werden im Folgenden kurz beschrieben. Die Synthese zweier terminaler Phosphanide, die eine PBiN_2 -Einheit besitzen, gelang COLES *et al.* erstmals. In der Molekülstruktur im Kristall sind die beiden aryl- bzw. *t*butylsubstituierten Stickstoffatome siloxanverbrückt, sodass sich ein sechsgliedriger Heteroatomring bestehend aus den Elementen Bi, N, Si sowie O ergibt. Der Ring ist in der rechten Verbindung in Abbildung 9 als Fragment enthalten. Diese Verbindung wurde im Rahmen von Untersuchungen zu Aktivierung des weißen Phosphors P_4 mit dem ersten bekannten stabilen Bi^{II} -Radikal erhalten. Daraus resultiert der zweifach Bi-substituierte P_4 -Ring $(\text{Bi}\{\text{NON}^{\text{Ar}}\})_2(\text{P}_4)$ mit $\text{NON}^{\text{Ar}} = [\text{O}(\text{Me}_2\text{SiN}-(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2]$, der in Abbildung 9 rechts abgebildet ist.^[88]

DEHNICKE berichtet von den ersten Phosphaniminato- bzw. -Phosphanimin-Komple-

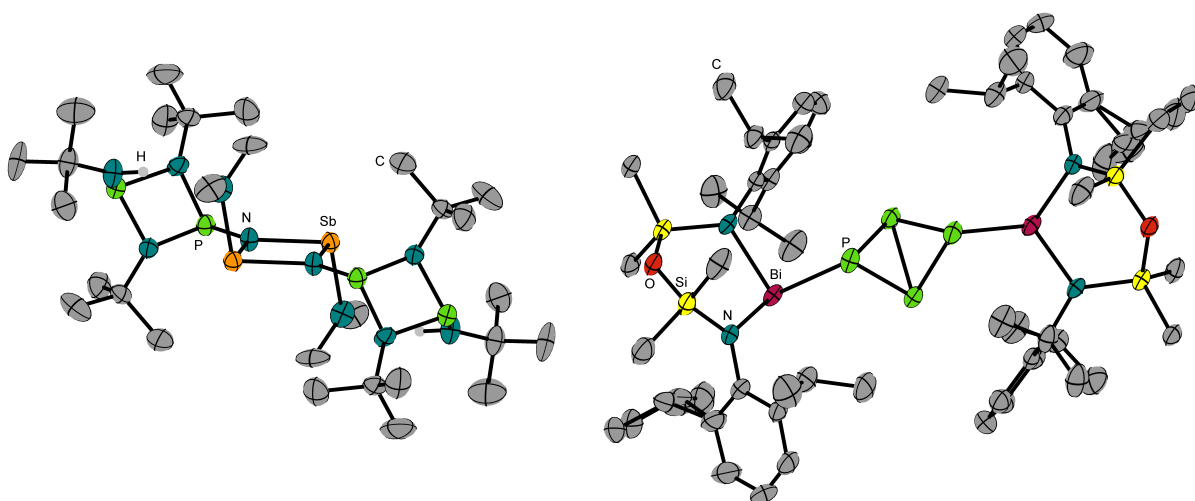


Abbildung 9: Darstellung der Molekülstruktur im Kristall von $\{[\text{tBuNHPtBu})_2\text{P}\}_2\{\text{Me}_2\text{NSb}(\mu\text{-N})\}_2]$ (links) und $(\text{Bi}\{\text{NON}^{\text{Ar}}\})_2(\text{P}_4)$ (rechts).^[83, 88]

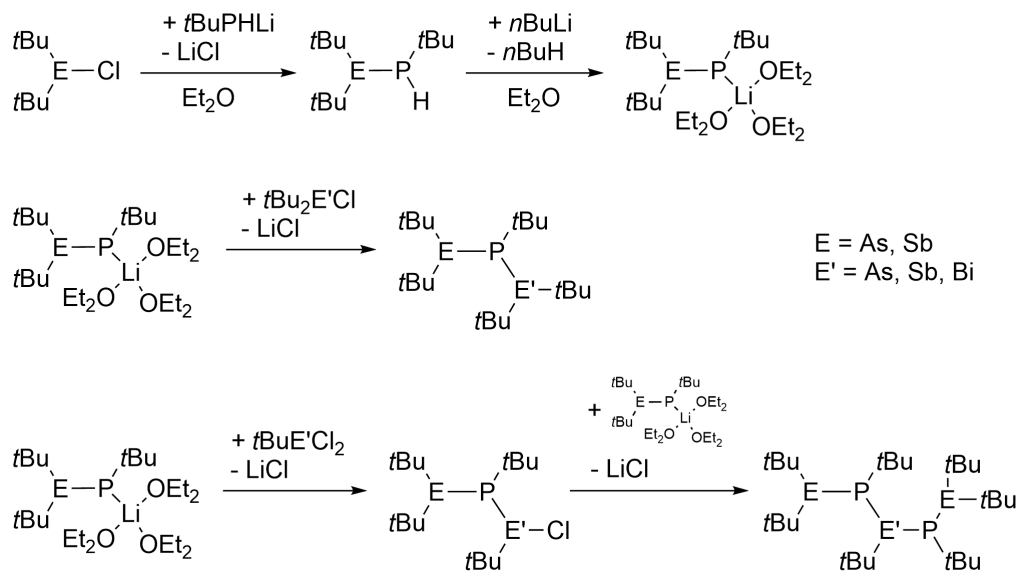
zen des dreiwertigen Bismuts. Als strukturelles Motiv beinhalten diese einen N_2Bi_2 -Ring, der aus $\text{R}_3\text{PN}=\text{Bi}$ bzw. $\text{R}_3\text{P}=\text{N}$ -Einheiten aufgebaut ist. Analog dem literaturbekannten Reaktionsweg, der zur Antimonverbindung führt, wird $[\text{BiF}_2(\text{NPEt}_3)(\text{HNPEt}_3)]_2$ erhalten. Durch eine Redoxreaktion ist $[\text{Bi}_2\text{I}(\text{NPPH}_3)_4]\text{I}_3$ zugänglich.^[89] Des Weiteren werden Cyclen bzw. Polycyclen der Elemente P, N, Bi und C beschrieben, in denen $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindungen und Bismut-Halogenfragmente vorzufinden sind.^[58, 90]

Organylsubstituierte Ringsysteme, die aus anorganischen Bausteinen bestehen, erweckten schon seit langem das Interesse der Forschung. In den Jahren 1981-82 wurden die homoatomaren, *t*butylsubstituierten, dreigliedrigen Ringe $(t\text{BuE})_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) von BAUDLER dargestellt.^[91, 92] Die heteroatomaren Analoga $(t\text{BuAs})_2\text{PR}$ ($\text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$) und $(t\text{BuP})_2\text{As}t\text{Bu}$ sowie die viergliedrigen *t*butylsubstituierten P_2As_2 - bzw. P_3As -Ringe stammen ebenfalls von ihr.^[93, 94] Zeitgleich veröffentlichte WEIGAND die Verbindung $(t\text{BuP})_4$. Von den schwereren As- und Sb-Homologen wurde im darauffolgenden Jahr berichtet, wohingegen die adamantansubstituierte Verbindung $(\text{AdP})_4$ erst über drei Jahrzehnte später veröffentlicht wurde.^[95–97]

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuartiger *t*butylsubstituierter sowie wasserstofftragender Interpnictogenverbindungen, ebenfalls soll die Reaktivität von *t*Bu₂As/Sb-substituierten Aminen gegenüber Trielalkylverbindungen bzw. H₃B·SMe₂ untersucht werden. Ein wichtiger Aspekt ist die Untersuchung der in dieser Arbeit erhaltenen Verbindung hinsichtlich ihrer Eignung als Gruppe 15-Einquellenpräkursoren in der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE). Das geschieht in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Frau PROF. K. VOLZ und Herrn PROF. W. STOLZ an der Universität Marburg. Diese Aufgabengebiete gliedern die Zielsetzung in vier Teile:

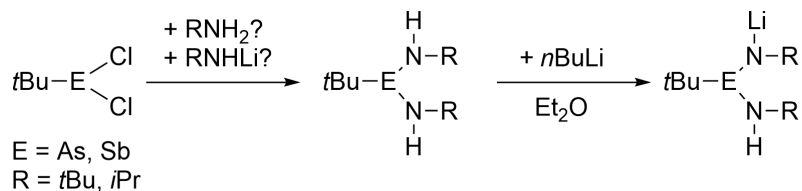
1. Zu Beginn stellt sich die Aufgabe durch das Wechselspiel von Salzeliminierungs- und Metallierungsreaktionen möglichst lange per-*t*butylsubstituierter Interpnictogenketten des Phosphors zu synthetisieren (Schema 2). Es soll dabei von den per Salzmetathese erhaltenen binären Verbindungen *t*Bu₂EP(H)*t*Bu (E = As, Sb) ausgegangen werden. Die durch darauffolgende Metallierung erhaltenen Phosphanide sollen mit Chloroverbindungen der Art *t*Bu₂E'Cl oder *t*BuE'Cl₂ (E' = As-Bi) unter erneuter Salzeliminierung umgesetzt werden.



Schema 2: Darstellung von Interpnictogenketten.

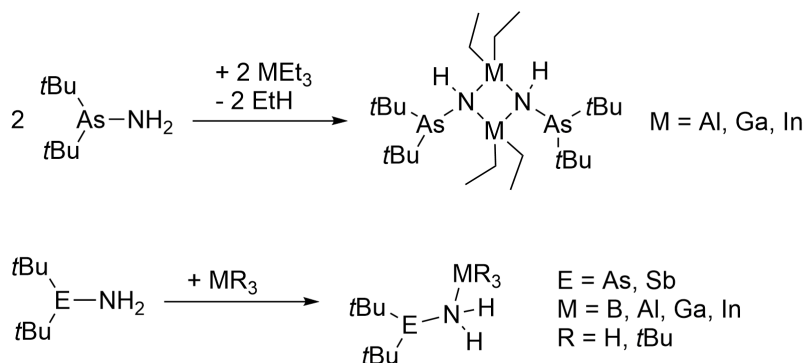
2. Stickstoffhaltige Interpnictogenketten sollen ausgehend von *t*BuECl₂ (E = As, Sb) synthetisiert werden. Als Reaktanden bieten sich neben Ammoniak primäre

*i*propyl- und *t*butylsubstituierte Amine oder Amide an, siehe dazu Schema 3. N-basierende, aus benachbarten Pnictogenen bestehende Ketten sind ebenso von Interesse. Generell sollen auch hier durch das Wechselspiel von Metallierungs- und Salzmetathesereaktionen möglichst lange Interpnictogenketten erzielt werden.



Schema 3: Darstellung von Diaminopnictogenen.

3. Im MOVPE-Reaktor kommen Gruppe 13- und 15-Verbindungen in ihrer Funktion als Präkursoren in Kontakt. Die Verbindung $\text{tBu}_2\text{AsNH}_2$ und das Antimonhomologe sollen daher mit Gruppe 13-Organen in Lösung zur Reaktion gebracht werden. Bereits literaturbekannt sind die Umsetzungen von $\text{tBu}_2\text{SbNH}_2$ mit den Triethyltrien MEt_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga}$), analoge M_2N_2 -Cyclen mit exocyclischen tBu_2As -Gruppen sollen in dieser Arbeit hergestellt werden.^[98] Weitere LEWIS-Säuren, wie Boranaddukte oder die tri-*t*butylsubstituierten Alane und Gallane sollen daraufhin mit den primären Aminen zur Reaktion gebracht werden, siehe dazu Schema 4.



Schema 4: Darstellung von Gruppe 13/15-Addukten.

4. Zur Untersuchung der möglichen Anwendung von Interpnictogenverbindungen als Präkursoren im MOVPE-Prozess sollen ausgewählte Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit in größeren Mengen und mit möglichst hoher Reinheit hergestellt werden. Das literaturbekannte Aminoarsan $\text{tBu}_2\text{AsNH}_2$ soll u. a. als N- bzw. As-Präkursor bei der Herstellung ternärer oder auch quaternärer halbleitender GaAs-Schichten eingesetzt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeines

Die Ergebnisdiskussion gliedert sich in vier aus der Zielsetzung abgeleitete, eigenständige Themengebiete auf, die in folgende Kapitel gegliedert sind:

1. Kapitel 3.2: Metallierungs- bzw. Salzeliminierungsreaktionen liefern Arsa- und Stibaphosphanide, die zu dreigliedrigen, per-*t*butylsubstituierten Interpnictogenketten umgesetzt werden.
2. Kapitel 3.3: Darstellung und Charakterisierung der Diaminopnictogene $t\text{BuE}(\text{NHR})(\text{NHR}')$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) und Struktur- bzw. Reaktivitätsdiskussion der davon abgeleiteten Amide, sowie die Synthese stickstoffhaltiger Ketten.
3. Kapitel 3.4: Untersuchungen von Gruppe 13/15-Addukten primärer Arsa- und Stibaamine mit Trielen, wobei viergliedrige Cyclen, die Ausbildung von Ketten sowie LEWIS-Säure-Base-Addukte erhalten werden.
4. Kapitel 3.5: Synthese von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ und $t\text{BuSbN}(\text{H})t\text{Bu}$ in großen Quantitäten. Einsatz dieser als Gruppe 15-Einquellenpräkursoren in der Metallorganischen Gasphasenepitaxie und Einordnung der Verbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als Präkursor.

Die gezeigten Schemata wurden mit ChemBioDraw Ultra 14.0^[99] und die Abbildungen der Molekülstrukturen im Kristall mit Diamond 4.0 erstellt.^[100] Die Reaktionsgleichungen dienen der Veranschaulichung und entsprechen nicht in allen Fällen der korrekten Stöchiometrie. Die in den Abbildungen der Molekülstruktur dargestellten Ellipsoide zeigen eine 50-prozentige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffe wurden aufgrund besserer Übersichtlichkeit ausgeblendet. Aus gleichen Gründen sind in Kapitel 7.3, Kristallographische Daten, nur die E-H Bindungen der heteroatomgebundenen Wasserstoffatome dargestellt, H-Atome sind ausgeblendet.

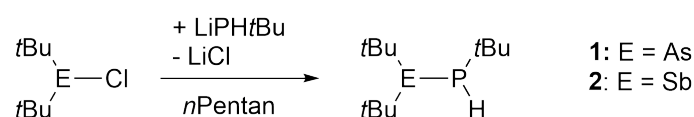
3.2 Kettenbau - Wege zu verknüpften, unterschiedlichen Pnictogenatomen in vollständig *t*butylsubstituierten Molekülen

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie durch alternierende Metallierung und Salzmetathese Ketten unterschiedlicher, ausschließlich durch *t*Butylgruppen substituierter Pnictogenatome aufgebaut werden können.

Im ersten Schritt wird eine Bindung eines Phosphoratoms zum schwereren Homologen Arsen bzw. Antimon ausgebildet, indem ein metalliertes Phosphan mit einem Chloroarsan oder -stiban umgesetzt wird. Im zweiten Schritt werden die so erhaltenen sekundären Phosphane durch erneute Metallierung und anschließende Salzeliminierung zu ausschließlich *t*butylsubstituierten binären und ternären Interpnictogenkettenverbindungen umgesetzt. Ebenso wird ein viergliedriger Cyclus erhalten.

3.2.1 Binäre Gruppe 15-Elementverbindungen des Phosphors

Die Synthese *t*butylsubstituierter Gruppe 15-Elementketten beginnt mit der Herstellung von sekundären Arsa- und Stibaphosphanen. Ausgehend von Di-*t*butylchloroarsan bzw. -stiban und *t*Butylphosphan werden $t\text{Bu}_2\text{AsP(H)}t\text{Bu}$ (**1**) und $t\text{Bu}_2\text{SbP(H)}t\text{Bu}$ (**2**) erhalten, indem *in situ* lithiiertes *t*Butylphosphan bei -78°C zu einer Lösung von *t*Butyldichloroarsan bzw. -stiban in *n*Pentan gegeben wird (siehe Schema 5). Eine erhöhte Selektivität kann erreicht werden, indem die ausgefallenen Feststoffe bei Verbindung **1** bereits nach einer Stunde bei -78°C abgetrennt werden. Bei der Antimonverbindung **2** findet die Filtration nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur statt. Beide Verbindungen werden nach fraktionierter Destillation im Vakuum als farblose Öle in Ausbeuten von 64% bzw. 81% erhalten.



Schema 5: Synthese der sekundären Arsa- und Stibaphosphane **1** und **2**.

Für die diastereotopen *t*Butylgruppen am Arsenatom werden im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 10) von Verbindung **1** zwei Singulets bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.24$ und 1.32 ppm erhalten, was mittels $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMQC-Experiment verifiziert werden konnte. Das ^1H -NMR-Signal der *t*Butylgruppe des Phosphoratoms erscheint als Dublett bei $\delta = 1.36$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{PH}} = 11.9$ Hz. Dieselben Effekte mit leicht tieffeldverschobenen Signalen werden bei Verbindung **2** beobachtet.

3.2 Kettenbau - Wege zu verknüpfen, unterschiedlichen Pnictogenatomen in vollständig *t*butylsubstituierten Molekülen

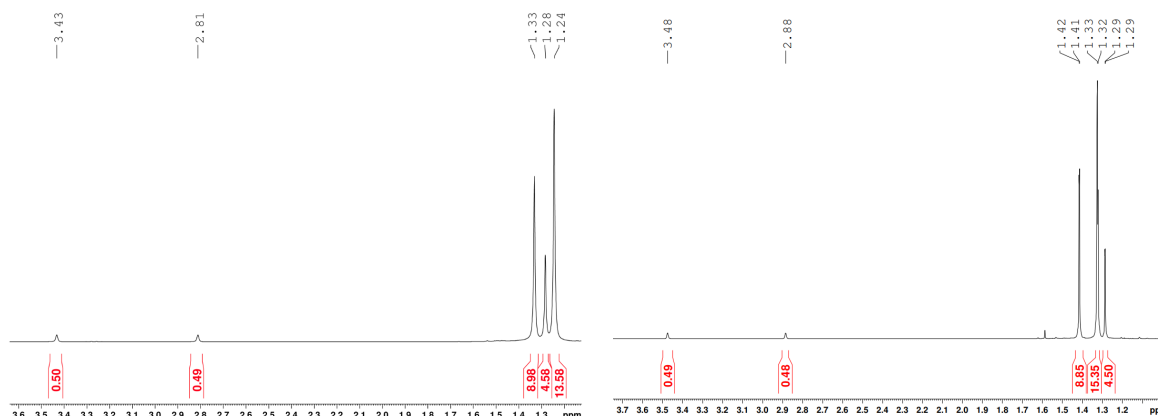


Abbildung 10: Vergrößerte ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **1** (links) und **2** (rechts).⁴

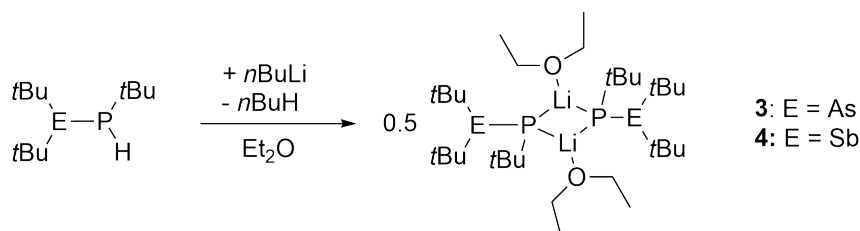
Singuletts zeigen sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -47.5 ppm für **1** und hochfeldverschoben bei -60.4 ppm für **2**. Beide Signale erscheinen als Dubletts von Multipletts mit $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 186 Hz (**1**) bzw. von 178 Hz (**2**) im ^1H -gekoppelten Spektrum. Eine Übersicht der ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren sämtlicher in diesem Kapitel dargestellten Phosphane ist in Abbildung 17 auf Seite 31 gegeben und wird dort diskutiert.

Des Weiteren erfüllen die Verbindungen **1** und **2** die grundlegenden Anforderungen, die an MOVPE-Präkursoren gestellt werden. Detailliert wird dieser Aspekt in Kapitel 3.5 besprochen.

⁴ Nicht via Destillation abtrennbare Spuren von $t\text{Bu}_3\text{Sb}$ sind bereits im Edukt $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ vorhanden und verursachen bei Verbindung **2** ein zu großes Integral im NMR-Spektrum. ^1H -NMR: $\delta = 1.31$ (s, $t\text{BuSb}$).

3.2.2 Lithiumphosphanidcyclen

Die anschließende Metallierung der sekundären Phosphane **1** und **2** mit *n*Butyllithium in Diethylether führte nach dem Aufarbeiten zu farblosen bzw. gelben Feststoffen (siehe Schema 6). Einkristalle der Verbindungen $[tBu_2EP(Li \cdot OEt_2)tBu]_2$ mit $E = As$ (**3**) bzw. Sb (**4**) (Abbildung 11) wurden durch Umkristallisieren aus Diethylether erhalten.



Schema 6: Synthese der Lithiumarsa- bzw. Stibaphosphanidcyclen **3** und **4**.

Verbindungen **3** und **4** kristallisieren als farblose Blöcke bzw. gelbe Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Kristall besteht aus einem viergliedrigen planaren Cyclus, der aus alternierenden Phosphor- und Lithiumatomen aufgebaut ist. Die tBu_2E - und *t*Butylsubstituenten ordnen sich *trans* an, jedes Lithiumatom ist durch das Sauerstoffatom eines Et_2O -Moleküls koordiniert. Eine deutlich vom idealen Winkel abweichende tetraedrische Umgebung ist am Phosphoratom zu beobachten. Die Winkel um das Phosphoratom va-

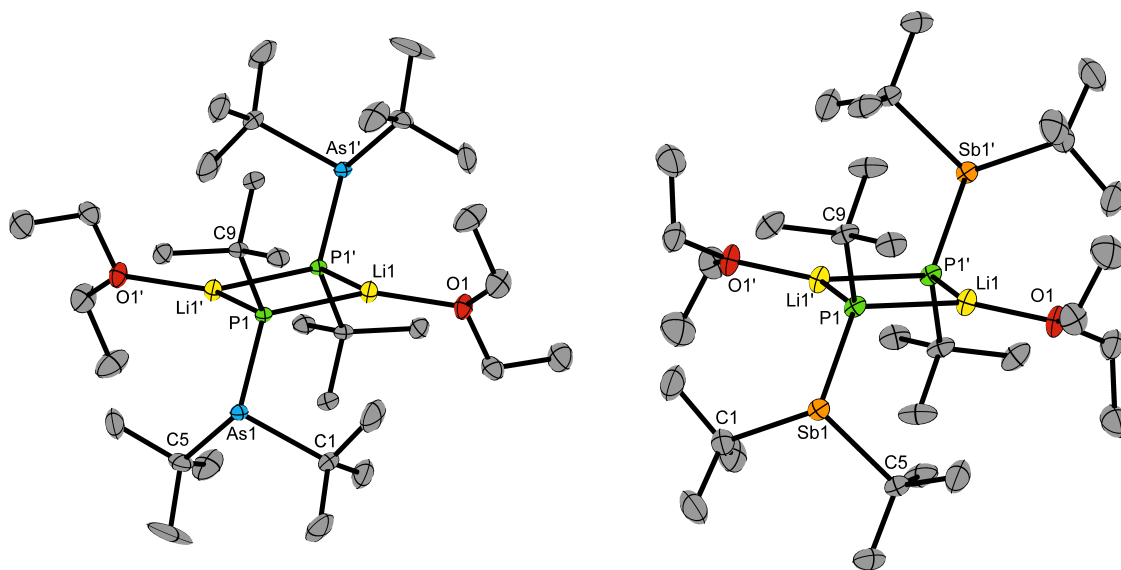


Abbildung 11: Molekülstruktur von Verbindung **3** (links) und **4** (rechts) im Kristall.

riieren vom kleinsten C-P-As-Winkel mit $100.18(9)^\circ$ bis hin zu dem größten As-P-Li mit $126.1(1)^\circ$. Ähnlich verhält sich das bei der Antimonverbindung **4**, die Winkel reichen von $101.88(5)$ bis $125.97(7)^\circ$. Wie aufgrund des größeren Atomradius erwartet, ist der Sb-P-Bindungsabstand mit $248.67(4)$ pm deutlich größer als der As-P-Abstand ($229.83(7)$ pm). Die P-Li-Abstände sind in beiden Verbindungen sehr ähnlich und reichen von $252.0(3)$ bis $253.5(5)$ pm.

Arsensubstituierte P_2Li_2 -Cyclen sind bisher nicht bekannt und werden hier das erste Mal beschrieben. Im Falle des Antimon wurden bisher nur zwei gemischtmetallische $\{Sb_2P_6Li_6\}$ -Cluster, die P_2Li_2 -Cyclen beinhalten, publiziert. Dabei sind die gemittelten P-Li-Bindungslängen um 7-8 pm länger als in Verbindung **3** und **4**.^[101, 102] Unter den zahlreichen, kristallographisch charakterisierten P_2Li_2 -Cyclen befinden sich nur zwei, die ausschließlich von einem Molekül Diethylether pro Lithiumatom koordiniert werden: $[Ph_3Si(Mes)PLi \cdot OEt_2]_2$ und $[Mes_2PLi \cdot OEt_2]_2$.^[103, 104] Die P-Li-Bindungslängen dieser Verbindungen sind ähnlich zu denen in Verbindung **3** und **4** beobachteten. Unterschiede sind bei den Li-P-Li-Winkeln auszumachen: Sie sind in den Verbindungen $[Ph_3Si(Mes)PLi \cdot OEt_2]_2$ und $[Mes_2PLi \cdot OEt_2]_2$ größer ($86.7(1)^\circ$ und durchschnittlich 81.3°) als die Winkel in Verbindung **3** mit $79.1(2)^\circ$. Der kleinste Winkel von $75.01(1)^\circ$ ist bei der Antimonverbindung **4** zu finden.

Im Vergleich zu den sekundären Phosphanen **1** und **2** ist eine Verschiebung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zum höheren Feld zu erkennen. Ein Septett bei $\delta = -52.5$ ppm mit einer $^1J_{PLi}$ -Kopplungskonstante von 62 Hz ist Verbindung **3** zuzuordnen. Verbindung

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel $^\circ$ von Verbindungen **3** und **4**.⁵

	Bindungslängen /pm		Bindungswinkel $^\circ$	
	3 (E = As)	4 (E = Sb)	3 (E = As)	4 (E = Sb)
E1-P1	229.83(7)	248.67(4)	E1-P1-Li1	126.1(1)
P1-Li1	253.4(5)	252.0(3)	E1-P1-Li1'	122.92(7)
P1-Li1'	253.5(5)	252.9(3)	Li1-P1-Li1'	121.2(1)
Li1-P1'	253.5(5)	252.9(3)	P1-Li1-P1'	79.2(2)
O1-Li1	195.0(5)	189.5(3)	P1-Li1-P1'	75.0(1)
Li1-Li1'	323.0(9)	307.5(6)	O1-Li1-P1	100.8(2)
P1-P1'	390.6(1)	400.49(6)	O1-Li1-P1'	104.9(1)
				125.7(1)
				126.7(2)
				129.2(1)

⁵ Mit ' markierte Atome sind symmetriegeneriert für **3** durch 2 - X, 1 - Y, 2 - Z, für **4** durch 1 - X, 1 - Y, 1 - Z.

4 zeigt ein Septett bei $\delta = -65.1$ ppm ($^1J_{\text{PLi}} = 60$ Hz). Dargestellt ist das Spektrum in Abbildung 17 auf Seite 31. In den ^7Li -NMR-Spektren der Verbindung **3** wird ein Triplett bei $\delta = 2.57$ ppm erhalten, für Verbindung **4** eines bei $\delta = 2.88$ ppm. Die ^{31}P - und ^7Li -NMR-Daten belegen, dass beide Phosphanide nicht nur im Kristall sondern auch in C_6D_6 -Lösung als Dimer vorliegen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **3** (Abbildung 12, links) zeigt die charakteristischen Signale der Ethylgruppen des Ethers und auch ein breites Signal für die *t*Butylgruppen am Phosphoratom ($\delta = 1.59$ ppm, $J_{\text{PH}} = 5.45$ Hz), dazu wird ein Singulett für die *t*Butylgruppen am Arsenatom ($\delta = 1.49$ ppm) beobachtet. Tieffeldverschiebungen sind bei den *t*Butylgruppen des Antimons ($\delta = 1.54$ ppm) und den *t*Butylgruppen am Phosphor ($\delta = 1.64$ ppm) bei Verbindung **4** im Vergleich zu **3** zu beobachten, siehe Abbildung 12, rechts.

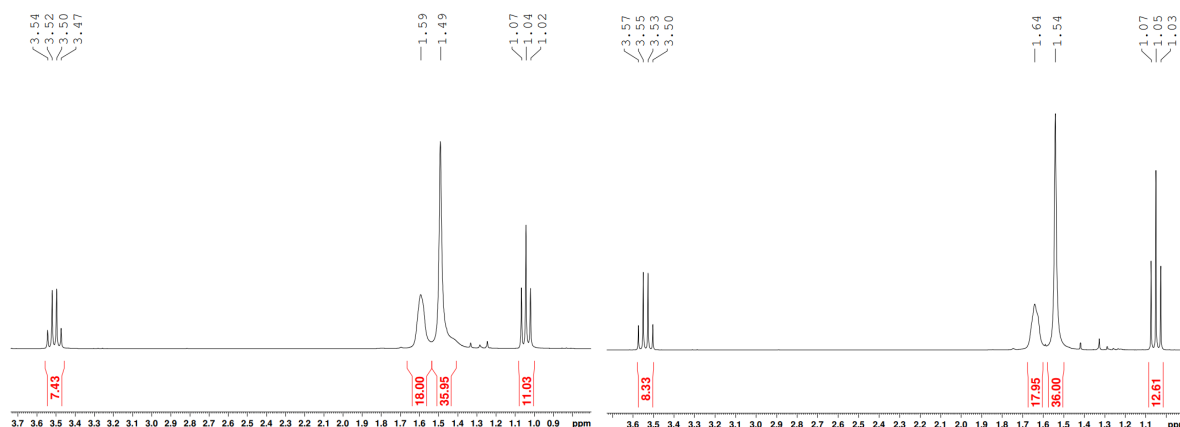
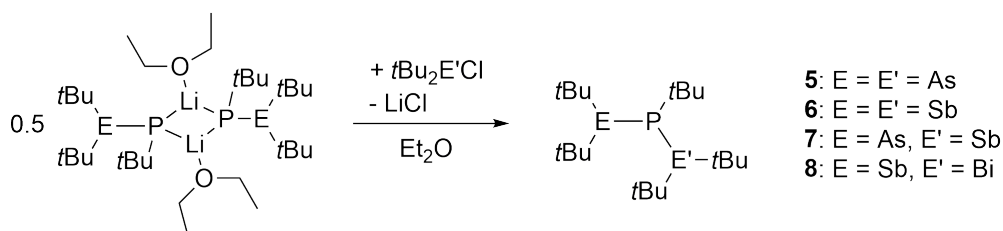


Abbildung 12: Vergrößerte ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **3** (links) und **4** (rechts). Kleinste Spuren der im NMR-Rohr zu **1/2** hydrolysierten Verbindungen sind links bzw. rechts zu sehen.

Vor einigen Jahren berichteten JONES *et al.* von der verwandten Diarsenidverbindung $[\text{tBu}_2\text{AsAs}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)\text{tBu}]_2$. Dabei wurden zwei Äquivalente tBu_2AsLi mit MgBr_2 umgesetzt, um das Lithiumorganodiarsenid zu erhalten. Der Mechanismus ist jedoch nicht aufgeklärt und die Nebenprodukte wurden ebenfalls nicht charakterisiert.^[105]

3.2.3 Interpnictogenkettenmoleküle des Phosphors

Um ein weiteres Arsen-, Antimon- oder gar Bismutatatom mit dem Phosphoratom der Verbindungen **3** und **4** verknüpfen zu können, wurden die Phosphanide mit $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) umgesetzt. Dazu wurden diese in Diethylether gelöst und bei -78°C mit $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ versetzt (siehe Schema 7). Nach der Abtrennung des Salzes konnten die binären Interpnictogenkettenmoleküle $(t\text{Bu}_2\text{E})_2\text{PtBu}$ mit $\text{E} = \text{As}$ (**5**), Sb (**6**) erhalten werden. Mit $t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{EtBu}_2$ $\text{E} = \text{As}$ (**7**) bzw. Bi (**8**) ist die Isolation zweier weiterer Verbindungen möglich, die sogar aus drei verschiedenen Pnictogenatomen aufgebaut sind. Letztere ist die erste Verbindung, die die drei Elemente Sb , P und Bi in der Kristallstruktur beinhaltet. Verbindung **7** ist zugleich das erste charakterisierte Molekül, bei dem ein Phosphor- sowohl an ein Arsen- als auch an ein Antimonatom bindet.



Schema 7: Synthese der *t*butylsubstituierten Interpnictogenkettenmoleküle **5-8**.

Das Arsastibaphosphan **7** kristallisiert aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in gelben Blöcken mit acht Molekülen in der Elementarzelle, wobei beide Enantiomere vorliegen. Alle drei Heteroatome P , As und Sb sind verzerrt trigonal pyramidal umgeben, die Winkelsumme am Arsenatom beträgt $318.2(1)^\circ$, am Phosphoratom $330.3(1)^\circ$ und am Antimonatom $316.2(1)^\circ$. Die As-P , Sb-P und P-C -Bindungslängen und der Interpnictogenwinkel sind ähnlich zu denen der bekannten Kationen $[(\text{R}_3\text{As})_2\text{PMe}]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) und der Sb_2P -Kettenverbindung $t\text{BuPh}_2\text{SiP}\{\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$.^[106–108]

Die Orientierung der sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphoratom hat verschiedene Winkelgrößen um das Phosphoratom zur Folge: Zwischen den zwei sich räumlich am nächsten kommenden $t\text{Bu}_2\text{Sb}$ - und $t\text{Bu}$ -Substituenten beträgt dieser $119.0(1)^\circ$, zwischen $t\text{Bu}_2\text{As}$ - und $t\text{Bu}_2\text{Sb}$ -Einheiten $110.66(3)^\circ$. Der kleinste Winkel von $100.6(1)^\circ$ tritt zwischen den $t\text{Bu}$ - und $t\text{Bu}_2\text{As}$ -Gruppen auf, illustriert ist dies in Abbildung 13 (rechts).

Das Distibaphosphan **6** kristallisiert isomorph zu Verbindung **7** in Form von gelben Blöcken mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Alle Heteroatome sind wiederum verzerrt trigonal pyramidal umgeben. Die Sb-P -Bindungslängen unterscheiden sich nicht

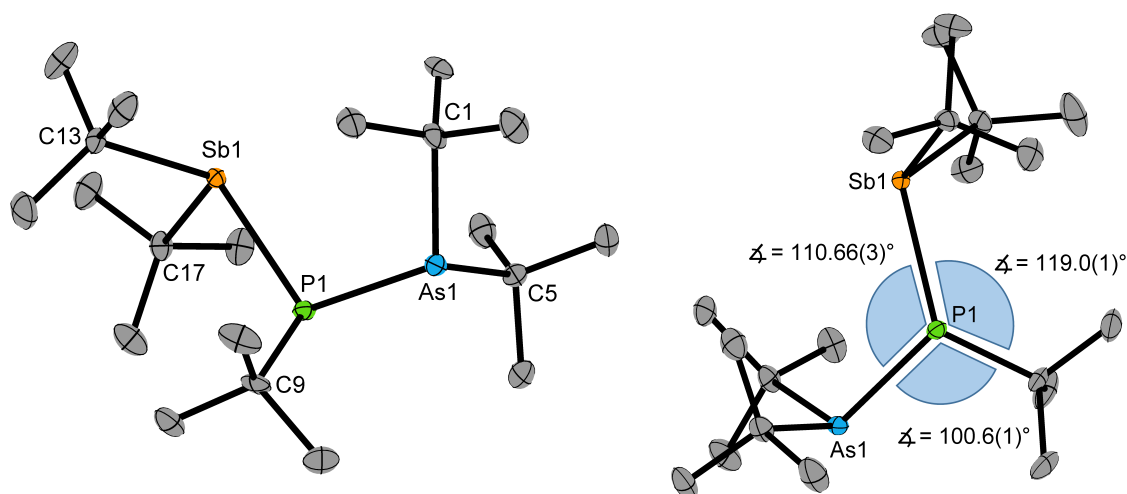


Abbildung 13: Molekülstruktur von Verbindung **7** im Kristall (links). Ansicht orthogonal zur As1-Sb1-C9-Ebene (rechts).

von denen des Sb_2P -Kettenmoleküls $t\text{BuPh}_2\text{SiP}(\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$.^[106] Die Substituenten am Phosphoratom ordnen sich ebenfalls nach dem für Verbindung **7** beschriebenen Schema an. Die Winkel ähneln sich auch in gleicher Weise, zudem sind die Abweichungen in den Sb-P- und P-C Bindungslängen zwischen **6** und **7** vernachlässigbar.

Anders als die beiden zuvor beschriebenen Verbindungen, kristallisiert das Diarsaphosphan **5** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ als farblose Sechsecke aus Diethylether mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, die nur gering hinsichtlich Bindungslängen und -winkel voneinander abweichen. Die Winkelsumme an beiden Arsenatomen ($320.3(4)^\circ/322.3(4)^\circ$) ist nur geringfügig größer als bei Verbindung **7** ($318.2(3)^\circ$), die des Phosphoratoms ist aber 8.6° größer. Die As-P-Bindungslängen betragen $233.7(2)$ und $234.4(2)$ pm und befinden sich dagegen wieder in der Größenordnung derer von Verbindung **7** und der ionischen Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{PMe}][\text{AlCl}_4]_2$ und $[(\text{Me}_3\text{As})_2\text{PMe}][\text{F}_3\text{CSO}_3]_2$.^[107, 108] Um 3 pm kürzere Bindungslängen sind bei den nicht ionischen Triarsaphosphanen $\text{P}[\text{As}\{\text{C}(\text{O})\text{R}\}_2]_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$) zu finden, zugleich ist hier ein um 4.9 bzw. 2.3° kleinerer As-P-As-Winkel zu beobachten.^[109, 110]

Verbindung **8** kristallisiert isomorph zu **6** und **7**, das Bismutatatom verursacht ein um 0.0553 bzw. 0.1656 nm^3 vergrößertes Zellvolumen. Das zentrale Motiv der Molekülstruktur im Kristall ist wiederum die dreigliedrige Interpnictogenkette, dargestellt ist sie in Abbildung 15. Die kleinsten bisher beobachteten Winkelsummen sind an den verzerrt trigonal pyramidal umgebenen Phosphor- ($328(1)^\circ$) und Antimonatomen ($311(1)^\circ$) zu

3.2 Kettenbau - Wege zu verknüpfen, unterschiedlichen Pnictogenatomen in vollständig *t*butylsubstituierten Molekülen

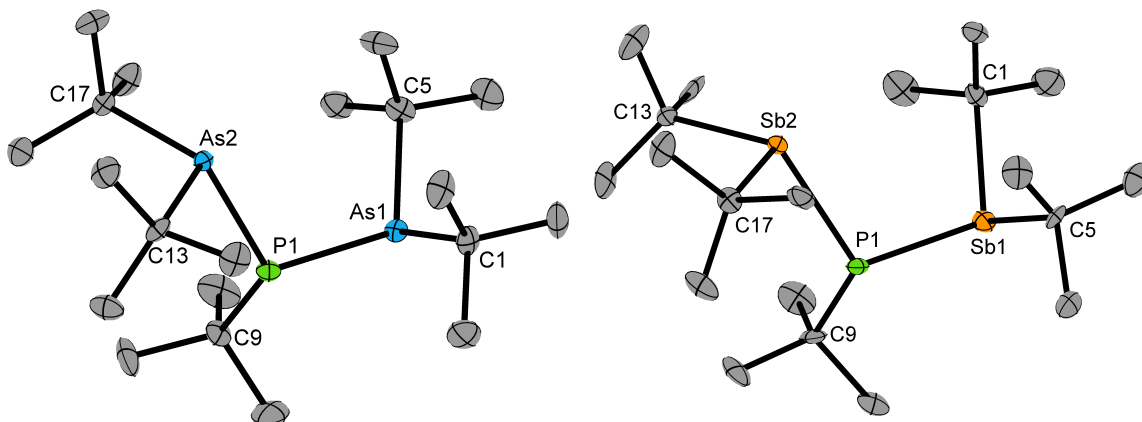
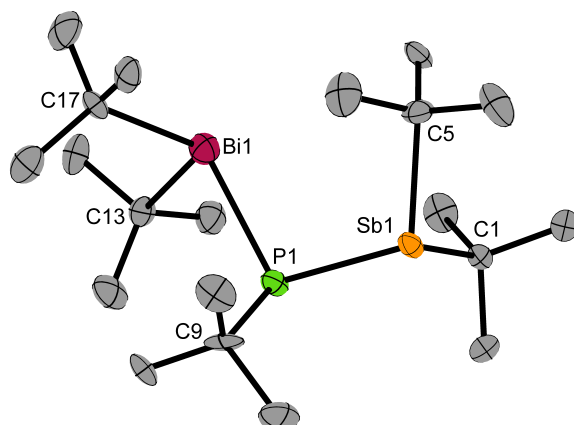


Abbildung 14: Molekülstruktur von Verbindung **5** (links) und **6** (rechts) im Kristall.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen **5** bis **8**.

	5	6	7	8
Sb1-P1	253.76(5)	254.98(8)	254.3(3)	
Sb2-P1	255.18(5)			
Sb1-C1	221.4(2)			222(1)
Sb1-C5	222.2(2)			225(1)
Sb1-C13	224.1(2)	223.9(3)		
Sb1-C17	224.1(2)	224.7(3)		
As1-P1	233.7(2)	235.09(9)		
As2-P1	234.4(2)			
As1-C1	202.7(5)	203.3(3)		
As1-C5	203.3(6)	202.8(3)		
As2-C13	203.0(6)			
As2-C17	202.8(6)			
P1-C9	191.7(6)	191.1(2)	190.5(3)	193(1)
Bi1-P1				262.4(3)
Bi1-C17				233(1)
Bi1-C13				233(1)
As1-P1-As2	112.47(5)			
Sb1-P1-Sb2		109.22(2)		
As1-P1-Sb1			110.66(3)	
Sb1-P1-Bi1				107.8(1)

Abbildung 15: Molekülstruktur von Verbindung **8** im Kristall.

beobachten. Am Bismutatatom beträgt die Winkelsumme $313(1)^\circ$. Nach dem gleichem Schema wie bei Verbindung **7** und mit ähnlichen Winkeln ordnen sich die Phosphorsubstituenten auch hier an. Der Sb-P-Bindungsabstand ist vergleichbar mit denen der Verbindungen **6** und **7**, der Bi-P-Abstand zählt mit $262.4(3)$ pm zu den kürzesten bekannten Abständen nicht halogensubstituierter Bi^{III} -P-Verbindungen.^[88, 106, 111]

Signale für das einfach positiv geladene Molekülion aller vier Interpnictogenkettenmoleküle sind im LIFDI(+)-Massenspektrum auszumachen, sie liegen bei $m/z = 466.16909$ für Verbindung **5**, bei $m/z = 558.13661$ für **6**, bei $m/z = 512.15303$ für **7** und bei $m/z = 646.21050$ für **8**.

Die ^1H -NMR-Spektroskopie der Verbindung **7** (Abbildung 16, rechts) zeigt ein Dublett der *t*Butylgruppe am Phosphoratom bei $\delta = 1.49$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{PH}} = 12.9$ Hz. Es wird von den *t*Butylgruppen am Arsenatom überlagert, die ein Singulett bei $\delta = 1.51$ ppm verursachen. Bei 1.53 ppm befindet sich das Singulett der *t*Butylgruppen am Antimonatom. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Singulett bei $\delta = -7.6$ ppm zu finden, zum Decett spaltet es im ^1H -gekoppelten Spektrum auf.

Verbindung **5** weist ein Dublett der *t*Butylgruppen am Phosphoratom und ein Singulett für die vier *t*Butylsubstituenten der Arsenatome auf, beide befinden sich bei einer chemischen Verschiebung von 1.51 ppm. Die Phosphor-Wasserstoffkopplung $^3J_{\text{PH}}$ beträgt 13.8 Hz, diese tritt auch im ^{31}P -NMR-Spektrum auf, dabei ist das Dublett ($\delta = 11.2$ ppm) im Vergleich zu Verbindung **7** zum tieferen Feld verschoben.

Das Distibaphosphan **6** ist das am stärksten abgeschirmte der drei Interpnictogenkettenmoleküle mit einem Multiplett bei $\delta = -24.6$ ppm im ^{31}P -NMR. Eine Verschiebung zum tieferen Feld mit $\delta = 1.55$ ppm ist im ^1H -NMR für die *t*Butylgruppen am Antimonatom zu verzeichnen. Zusätzlich ist eine Überlagerung mit dem Dublett der phosphor-

3.2 Kettenbau - Wege zu verknüpfen, unterschiedlichen Pnictogenatomen in vollständig *t*butylsubstituierten Molekülen

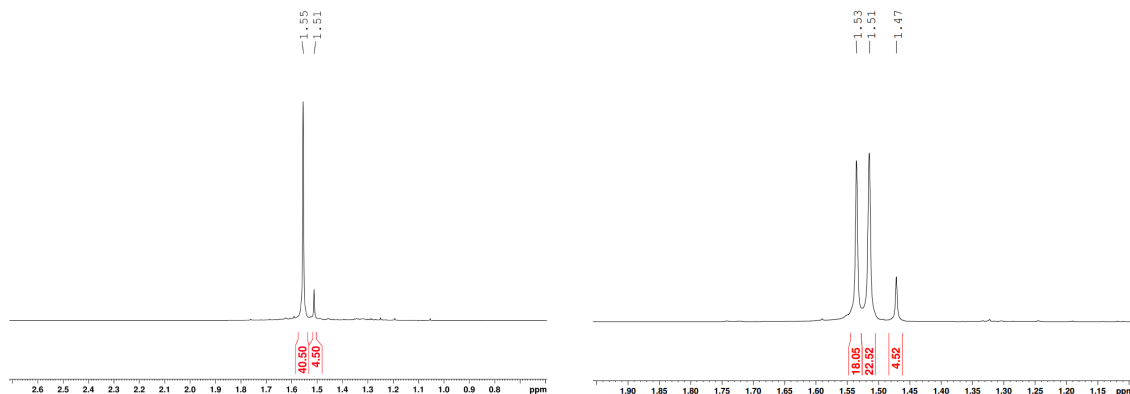


Abbildung 16: Vergrößerte ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **6** (links) und **7** (rechts).

gebundenen *t*Butylgruppen ($\delta = 1.53$ ppm, $^3J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz) festzustellen (Abbildung 16, links).

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **8** ist ein Singulett mit der gleichen chemischen Verschiebung wie für das Distibaphosphan **6** bei 1.56 ppm für die $t\text{Bu}_2\text{Sb}$ -Gruppe zu beobachten. Das Dublett des *t*Butylsubstituenten am Phosphoratom besitzt neben der charakteristischen $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 12.4 Hz aufgrund der Bismutsubstitution den größten Tieffeldshift der Interpnictogenketten **5-7**, beim Singulett der $t\text{Bu}_2\text{Bi}$ -Gruppe ist dies mit 2.16 ppm ebenso.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1-8** sind in Abbildung 17 gezeigt. Die me-

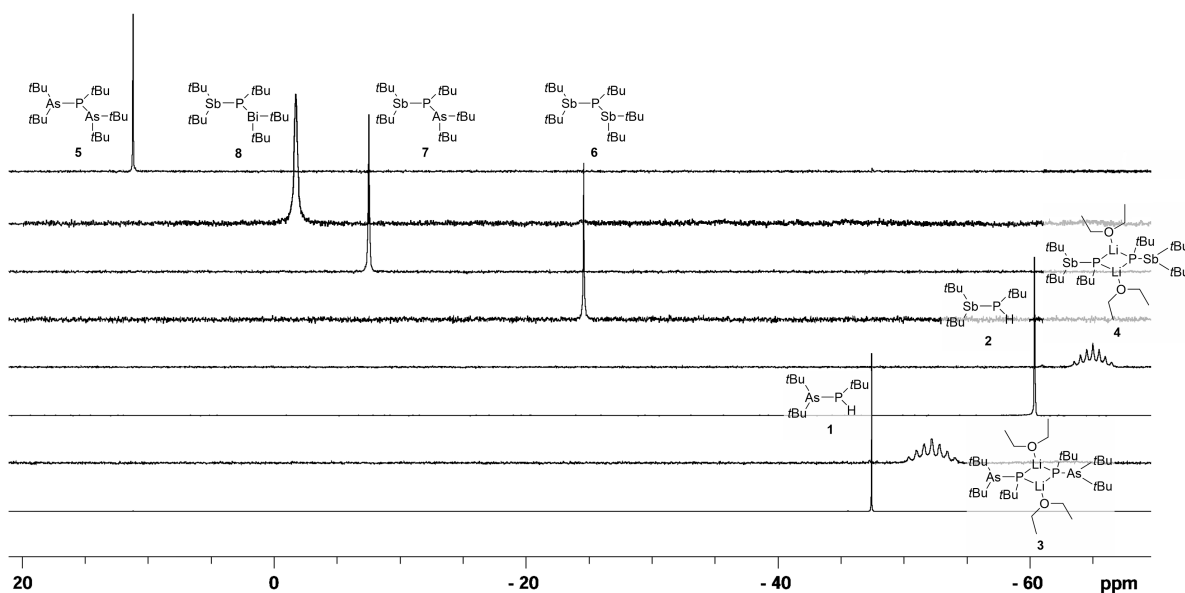


Abbildung 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **1-8**.

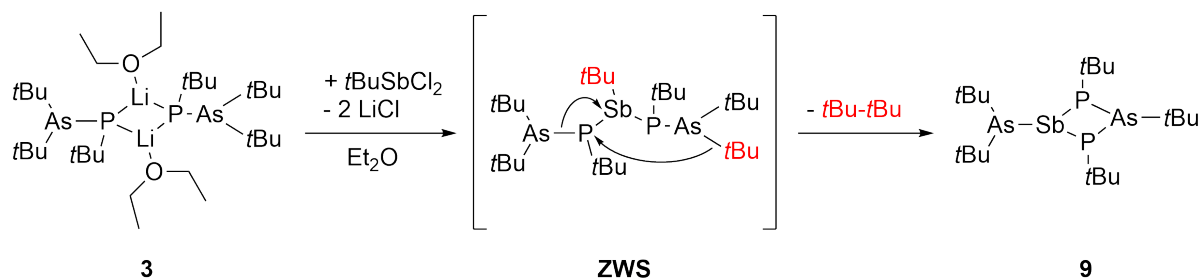
tallierten Phosphanide **3** und **4** (Septetts bei $-52.5/-65.1$ ppm) sind im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen **1** und **2** um ca. 5 ppm stärker hochfeldverschoben. Generell sind wiederum Tieffeldverschiebungen bei allen arsenhaltigen Verbindungen im Vergleich zu ihren Antimonäquivalenten zu beobachten. Die Singulets der Pnictogenkettenmoleküle **5-8** befinden sich allesamt im Bereich von $-24.6-11.2$ ppm und damit deutlich zu geringeren Feldern verschoben. Das, wie oft bei Bi-Verbindungen beobachtete, breitere Singulett des Stibabismutaphosphan **8** ist gegenüber dem Arsastibaphosphan **7** leicht ins tiefere Feld verschoben. Die ausgeprägteste positive chemische Verschiebung besitzt das Diarsaphosphan **5** mit einem Singulett bei 11.2 ppm.

Die hier beschriebenen Reaktionen der Phosphanide mit Di-*t*butylmonochloropnictogenen werden im nächsten Abschnitt mit *t*BuECl₂ durchgeführt, um längere Interpnictogenketten zu erzielen.

3.2.4 Viergliedriger arsensubstituierter SbP₂As-Cyclus

Auf einem Weg, der analog zu den dargestellten Interpnictogendreierketten verläuft, soll nun die aus Arsen, Phosphor und Antimon bestehende fünfgliedrige Kette (*t*Bu₂As(*t*BuP)₂Sb*t*Bu (**ZWS**) dargestellt werden. Durch Umsetzung des dimeren arsensubstituierten Phosphanids **3** mit *t*BuSbCl₂ kam es vermutlich zur Bildung der gewünschten Verbindung **ZWS**. Die Molekülstruktur im Kristall enthüllte mit *t*Bu₂As(Sb(*t*BuP)₂As*t*Bu) (**9**) aber eine Struktur, die einen *t*butyl- und exocyclisch arsensubstituierten viergliedrigen Cyclus als zentrales Motiv besitzt.

Ein möglicher Reaktionspfad ist in Schema 8 aufgezeigt, dabei wird nach zweifacher Lithiumchlorideliminierung die Fünferkette **ZWS** erhalten. Plausibel scheint dies, da Verbindung **3** laut NMR-Experimenten in Lösung als Dimer vorliegt, somit ist eine zweifache Ausbildung einer Sb-P-Bindung zwischen den zwei Edukten wahrscheinlich. Des Weiteren wurde bei der Synthese des Distibaphosphans **6** bereits gezeigt, dass die Bildung einer Sb-P-Bindung möglich ist. Diese Zwischenstufe reagiert jedoch weiter zu **9**, indem zwei *t*Butylradikale sich zu 2,2,3,3-Tetramethylbutan zusammenlagern. Die *t*Bu₂As-Einheit wandert vom Phosphor- an das Antimonatom und es bildet sich eine Arsen-Phosphorbindung aus. Für diesen Weg konnten aber keine Belege z. B. mittels NMR-Spektroskopie gewonnen werden, daher sollte dieser vorgeschlagene Reaktionsweg nur als Hypothese angesehen werden.



Schema 8: Möglicher, über eine fünfgliedrige Kette verlaufender Reaktionspfad zum cyclischen Interpnictogen **9**.

Bisher waren kristallographisch charakterisierte Moleküle mit As-Sb-P-Einheit unbekannt, zudem stellt diese Verbindung den ersten, aus drei verschiedenen dreiwertigen Pnictogenatomen bestehenden viergliedrigen Cyclus dar. Dabei wurde das von A. SCHULZ in 2016 formulierte Ziel eines „Heterocyclus“ bestehend aus vier verschiedenen Pnictogenen“ verfehlt, ein weiterer Schritt in diese Richtung ist aber durch Synthese von **9** unternommen worden.^[49]

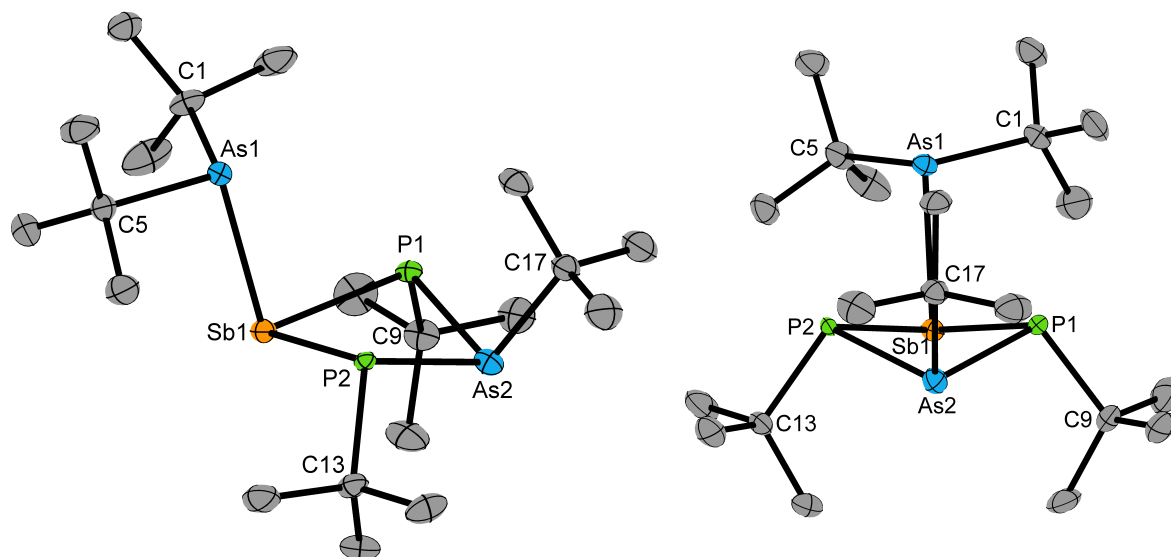


Abbildung 18: Molekülstruktur von Verbindung **9** im Kristall (links). Sicht entlang C17, As2 und Sb1 (rechts).

Verbindung **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Im Zentrum befindet sich ein viergliedriger, gewinkelter, sowie all-*trans*-substituierter SbP_2As -Cylus, der allein die asymmetrische Einheit darstellt. Darin stehen sich die Phosphoratome gegenüber und tragen je eine *t*Butylgruppe. Das Arsenatom ist ebenfalls *t*butylsubstituiert. Das als einzig nicht alkylsubstituierte Antimonatom trägt eine exocyclische $t\text{Bu}_2\text{As}$ -Gruppe. Dargestellt ist dieser Cylus in Abbildung 18.

Die Winkelsumme am exocyclischen As1-Atom ist mit $308.03(3)^\circ$ um $5.1/13.3^\circ$ geringer als in den linearen Verbindungen **3** und **5**. Die Winkelsummen der Pnictogenatome innerhalb des Cylus' sind wiederum deutlich kleiner, was auf die ringförmige Anordnung zurückzuführen ist. Am As2-Atom beträgt sie $289.3(2)^\circ$, bei beiden Phosphoratomen im Mittel $294.9(4)^\circ$, die kleinste ist beim Atom mit dem größtem kovalenten Radius Sb1 mit $264.94(6)^\circ$ zu finden. Ein spitzer Winkel ist der P-Sb-P-Bindungswinkel mit $81.86(2)^\circ$, alle anderen sich im Cylus befindenden Winkel sind annähernd 90° . Das exocyclische As1-Atom liegt nicht auf der von Sb1, As2 und C17 definierten Ebene (Abbildung 18 rechts), dies führt zu zwei um 2.96° verschiedenen P-Sb1-As1-Winkeln.

Der Faltungswinkel zwischen den P_2As - und P_2Sb -Ebenen beträgt $146.131(3)^\circ$. Dieser ist im Vergleich zu literaturbekannten P_2As_2 - und P_2Sb_2 -Cyclen mit Abstand der größte Wert, es handelt sich hier somit um den am wenigsten gefalteten bekannten Interpnictogencyclus.^[53, 106, 112] Dem Wert am nächsten kommt der Winkel in der Verbindung $[\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{AsPMes}^*]_2$ mit durchschnittlich 137.6° .^[49] Die Sb-As-Bindungslänge

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindung **9**.

Sb1-As1	265.54(3)	P1-Sb1-As1	93.02(2)
Sb1-P1	255.74(7)	P1-Sb1-P2	81.86(2)
Sb1-P2	256.50(7)	P2-Sb1-As1	90.06(2)
As2-P1	236.42(7)	P1-As2-P2	90.16(2)
As2-P2	237.54(7)	As2-P1-Sb1	89.01(2)
As1-C1	203.0(3)	As2-P2-Sb1	88.59(2)
As1-C5	202.6(3)	Sb1⋯As2	345.27(4)
As2-C17	203.3(3)	P1⋯P2	335.6(1)
P1-C9	190.4(3)		
P2-C13	191.0(3)		

nimmt mit 265.54(3) pm eine dafür typische Länge ein.^[113–115]

LIFDI(+)-Massenspektrometrie liefert das Signal für die Masse des positiv geladenen Molekülions bei $m/z = 618.04687$. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie werden Singulets der *t*BuAs-Substituenten bei 1.42 und bei 1.47 ppm mit einem Integralverhältnis von 9:18 identifiziert. Die chemische Verschiebung des Dubletts der *t*BuP-Gruppe beträgt 1.34 ppm und ist damit das am weitesten ins Hochfeld verschobene Signal der Verbindungen **5-8**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird dieser Shift ins Hochfeld des Multipletts bei $\delta = -88.8$ ppm ebenfalls beobachtet.

3.2.5 Zusammenfassung des Kapitels

Die Darstellung der binären Gruppe 15-Elementverbindungen des Phosphors $t\text{Bu}_2\text{EP}(\text{H})t\text{Bu}$ (**1** E = As; **2** E = Sb) ist der erste Schritt zu verknüpften Pnictogenatomen in einem vollständig *t*butyl-substituierten Molekül. Chlorosubstituierte Arsane oder Stibane wurden mit metalliertem Phosphan umgesetzt, nach der destillativen Aufreinigung wurden farblosen Öle erhalten.

Der zuvor angewandten Salzeliminierung folgte eine Metallierung der Phosphane **1** und **2** zu den Lithiumphosphaniden $[t\text{Bu}_2\text{EP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}]_2$ mit E = As **3** bzw. Sb **4**, deren dimere Molekülstruktur im Kristall und mittels NMR-Spektroskopie bestimmt werden konnte. Erstmals ist mit Verbindung **3** ein arsensubstituierter P_2Li_2 -Cyclus beschrieben, antimonsubstituierte Cyclen waren bisher nur als Teil von größeren Clustern bekannt.

Eine erneute Salzeliminierungsreaktion gliederte das dritte Pnictogenatom in die *tert*-butylsubstituierte Interpnictogenkette ein. Daraus resultieren neben dem Diarsa- **5** und Distibaphosphan **6** auch die aus drei verschiedenen Pnictogenen aufgebauten Arsastiba- **7** und Stibabismutaphosphane **8**. Letzteres beinhaltet erstmals die drei Elemente Sb, P und Bi in einer Kristallstruktur. Bei Verbindung **7** handelt es sich um das erste charakterisierte Molekül, bei dem ein Phosphor- sowohl an ein Arsen- als auch an ein Antimonatom bindet.

Auf indirektem Weg wurde der arsensubstituierte, viergliedrige SbP_2As -Cyclus $t\text{Bu}_2\text{As}(\text{Sb}(\text{P}t\text{Bu})_2\text{As}t\text{Bu})$ **9** erhalten. Er ist der erste Vertreter einer Klasse von Vierringen, der durch drei unterschiedliche dreiwertige Pnictogenatome in einem viergliedrigen Cyclus aufgebaut ist.

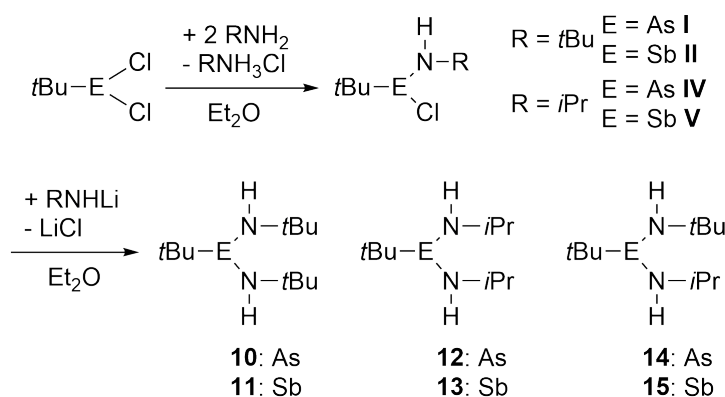
3.3 Stickstoffbasierte Interpnictogenketten

Vorangegangene Arbeiten im Arbeitskreis VON HÄNISCH beschäftigten sich bereits mit der Synthese von Arsa- und Stibaaminen. Dabei wurde von $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ ausgegangen, welches durch Umsetzung mit den entsprechenden Amiden in die primären und sekundären, antimonsubstituierten Amine $t\text{Bu}_2\text{SbN(H)R}$ mit $\text{R} = \text{H}$, $t\text{Bu}$ oder $i\text{Pr}$ überführt werden konnte.^[98] Das Arsaanalog $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ ist ebenfalls literaturbekannt, die Synthese im großtechnischen Maßstab und die Anwendung als MOVPE-Präkursor wird in Kapitel 3.5 beschrieben.

Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von $t\text{Butyldichlorostiban}$ bzw. -arsan $t\text{BuECl}_2$ ($\text{E} = \text{As}$, Sb) mit Aminen ergeben $t\text{Butylchloropnictaamine}$. Die Einführung eines zweiten Amins substituenten gelingt mittels Amid. Ausgewählte Arsa- und Stibadiamine werden daraufhin metalliert, ihre Strukturen im Kristall werden untersucht und diskutiert. Des Weiteren wird beschrieben, wie Stickstoff als zentrales Element in eine Kette bestehend aus drei verschiedenen Pnictogenatomen eingebaut werden kann.

3.3.1 Arsa- und Stibadiamine

Zunächst wird die Darstellung der vielseitig anwendbaren Reagenzien $t\text{BuE(Cl)NHR}$ ($\text{E} = \text{As}$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**I**), $i\text{Pr}$ (**IV**); $\text{E} = \text{Sb}$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**II**), $i\text{Pr}$ (**V**)) untersucht. Sie dienen als Zwischenstufen zur Synthese von Pnictadiaminen, die im weiteren Verlauf beschrieben wird. Als Edukte werden $t\text{Butyldichloropnictogene}$ $t\text{BuECl}_2$ und primäre, $i\text{propyl}$ - und $t\text{butyl}$ substituierte Amine eingesetzt, um eine E-N-Bindung auszubilden. Gezeigt ist die Reaktion in Schema 9. Die $t\text{Butyldichloropnictogene}$ erweisen sich als reaktiver gegenüber

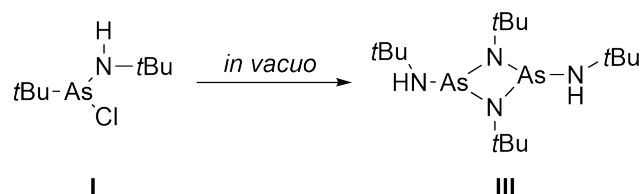


Schema 9: Schrittweise Substitution zu Diaminen: Reaktion von $t\text{Butyldichloroarsan}$ bzw. -stiban mit primären Aminen führt zu $t\text{Butylchloropnictaaminen}$ **I**, **II**, **IV** und **V**. Umsetzungen mit Lithiumamiden führen zur Bildung der $t\text{Butylpnictadiamine}$ **10-15**.

primären Aminen als die Di-*t*butylchloropnictogene, Umsetzungen letzterer mit Aminen ergaben keine Umsätze.

Die Antimonverbindungen **II** und **V** können nicht unzersetzt aus Lösung isoliert werden. Sie wurden daher als Lösung in Et₂O gelagert und ohne Isolation direkt weiter umgesetzt. Bis auf ¹H- und ¹³C-NMR-Studien wurden keine weiteren analytischen Untersuchungen der Zwischenstufen **I**, **II**, **IV** und **V** durchgeführt.

Auch die Arsenverbindung **I** neigt zur Zersetzung, unter Vakuum konnte dabei die Bildung der Verbindung (tBuN(H)As)₂(NtBu)₂ (**III**) beobachtet werden (siehe Schema 10). Diese Verbindung ist zwar in der Literatur bereits genannt, die erstmalige Synthese erfolgte durch VETTER 1963, die Struktur konnte bis heute jedoch nicht bestimmt werden (Abbildung 19, rechts).^[116]



Schema 10: Zersetzung von **I** im Vakuum unter der Bildung der Verbindung **III**.

Einmalig konnten Einkristalle von Verbindung **II** aus Lösung erhalten und so die Molekülstruktur im Kristall (Abbildung 19 links) bestimmt werden. **II** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c* als farblose Blöcke mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es liegen beide (*S,S*)- und (*R,R*)-Enantiomere vor.

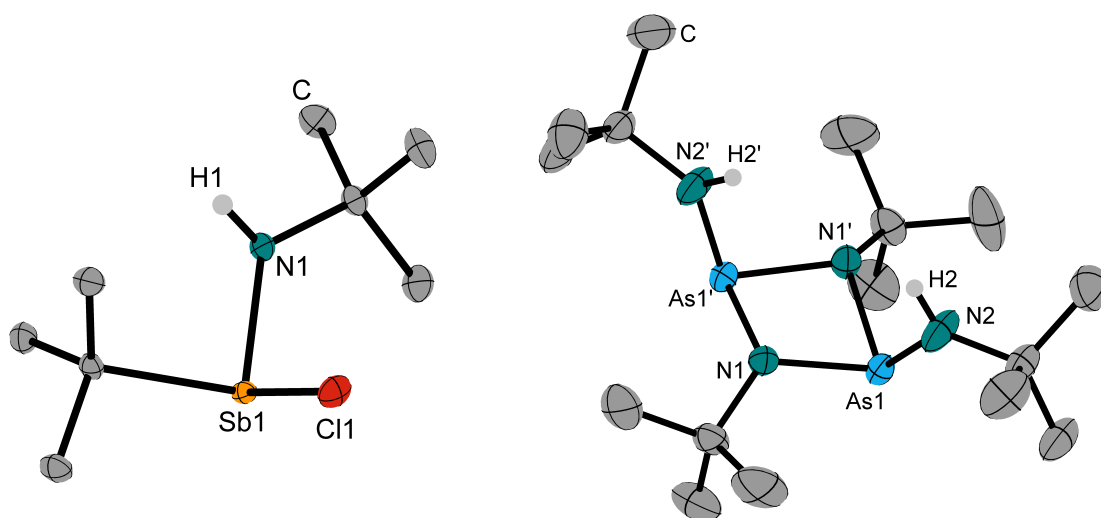


Abbildung 19: Molekülstruktur von Verbindung **II** (links) und **III** (rechts) im Kristall.

Das dreifachsubstituierte Antimon- und Stickstoffatom ist trigonal pyramidal umgeben. Die Sb-N-Bindungslänge ist mit 198.9(3) pm um 5.8 pm kürzer als im Vierring der Verbindung $(t\text{BuSb})_2(\text{N}t\text{Bu})_2$.^[117] Es ist ein Abstand von 244.76(8) pm zwischen Sb und Cl zu beobachten, dieser ist 6.7 pm kürzer als in der verwandten Antimonverbindung $t\text{BuSbCl}_2$. Die Sb-C-Bindungslängen unterscheiden sich in diesen beiden Verbindungen praktisch nicht.^[118]

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen **II** und **III**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
Verbindung II			
Sb1-Cl1	244.76(8)	N1-Sb1-Cl1	101.09(8)
Sb1-N1	198.9(3)	N1-Sb1-C1	94.2(1)
Sb1-C1	218.5(3)	C1-Sb1-Cl1	95.34(8)
N1-C5	147.7(4)		
Verbindung III ⁶			
As1-As1'	282.61(3)	N1'-As1-N1	79.19(6)
As1-N1'	187.4(1)	As1'-N1-As1	97.89(6)
As1-N1	187.4(1)	N2-As1-N1	101.00(6)
As1-N2	181.4(1)	N2-As1-N1'	101.13(6)
N1-C1	147.7(2)		
N2-C5	145.9(2)		

Die zweite Substitution am Pnictogenatom kann mittels Salzeliminierung durch Reaktion von Lithiumamiden mit den Verbindungen **I**, **II**, **IV** und **V** erzielt werden. Es werden neben den *t*Butyldiaminoarsanen und -stibanen $t\text{BuE}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ mit E = As (**10**), Sb (**11**) auch die *i*Propylderivate $t\text{BuE}(\text{NH}i\text{Pr})_2$ mit E = As (**12**), Sb (**13**) erhalten. Da die Reaktion von $t\text{BuECl}_2$ (E = As, Sb) mit primären Aminen auf der Stufe der einfach substituierten Verbindungen **I**, **II**, **IV** und **V** stehen bleibt, ist auch die Synthese gemischtsubstituierter Verbindungen des Typs $t\text{BuE}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NH}i\text{Pr})$ mit E = As (**14**), Sb (**15**) möglich (siehe Schema 9). Sämtliche Diamine liegen als farblose oder gelbe Öle vor.

Die Aufreinigung dieser Verbindungen geschieht durch fraktionierte Destillation bei verminderten Drücken. Die dadurch erzielbaren hohen Reinheiten stellen das wichtigste Kriterium für die Verwendung von Verbindungen als MOVPE-Präkursoren dar. Eine

⁶ Mit ' markierte Atome sind symmetriegeneriert durch $1 - X, +Y, 1/2 - Z$.

ausführlichere Betrachtung dieser Thematik befindet sich in Kapitel 3.5. Differenzen bezüglich der Reaktivität von $t\text{BuAsCl}_2$ und dem literaturbekannten PhAsCl_2 sind zu erkennen: CHIVERS berichtete, dass bei Phenylsubstitution zwei bzw. vier Äquivalente $t\text{BuNHLi}$ bzw. $t\text{BuNH}_2$ direkt zu $\text{PhAs}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ reagieren, eine gemischte $\text{N}(\text{H})i\text{Pr}/\text{N}(\text{H})t\text{Bu}$ -Substitution ist auf diesem Weg nicht möglich.^[119]

Im ^1H -NMR-Spektrum unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Protonen der $t\text{BuAs}$ -Gruppen ($\delta = 1.05\text{--}1.06\text{ ppm}$) bezüglich aller Arsenverbindungen **I**, **IV**, **10**, **12** und **14** nicht, obwohl Chloro- durch Aminosubstituenten ersetzt werden. Dies trifft auch bei den analogen Antimonverbindungen zu, dort beträgt der Shift $\delta = 1.14\text{ ppm}$. Die Verschiebungen der Protonen der $\text{N}t\text{Bu}$ -Gruppen variieren zwischen den Chloroverbindungen **I**, **II**, **IV** und **V** ($\delta = 1.14\text{--}1.15\text{ ppm}$) und den Diaminen **10**–**15** ($\delta = 1.22\text{--}1.24\text{ ppm}$), der Austausch des Pnictogenatoms hat dabei keine Auswirkung auf den chemischen Shift.

Exemplarisch für die Pnictadiamine ist in Abbildung 20 das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **12** dargestellt. Ein Oktett des Protons am tertiären Kohlenstoffatom mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 6.24 Hz wird bei einer chemischen Verschiebung von 3.25 ppm gefunden. Die H-H-Kopplungen der CH-Gruppe werden sowohl zu den Protonen der Methylgruppen als auch zu dem Proton am Stickstoff beobachtet. Wie oben

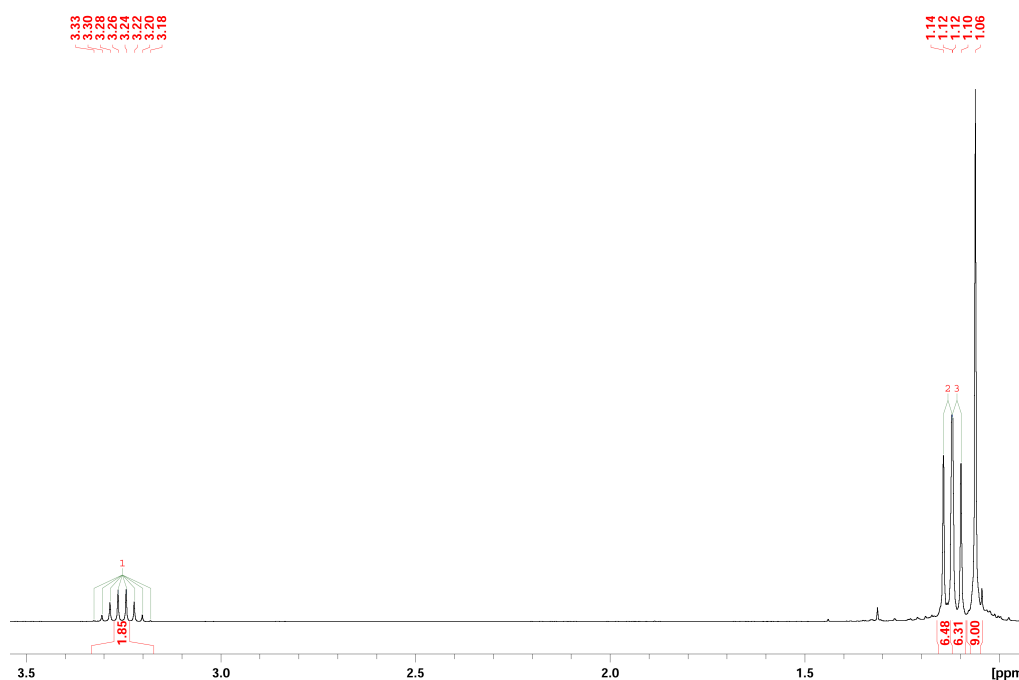
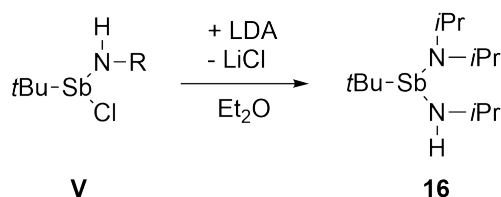


Abbildung 20: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **12**.

bereits erwähnt, verursacht die *t*Butylgruppe am Arsenatom ein prominentes Singulett bei 1.06 ppm. Die Methylsubstituenten der *i*Propylgruppe spalten zu zwei Dubletts bei 1.11 und 1.13 ppm mit typischen $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten auf. Die Aminprotonen, die ein breites Singulett im Bereich von 1.08-1.16 ppm verursachen müssten, konnten aufgrund von Überlagerungen nicht angegeben werden. Verschiebungen zu tieferen Feldern sind für das quartäre Kohlenstoffatom der *Nt*Bu-Fragments im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum charakteristisch, sie reichen von 50.7 bis 52.9 ppm. Das tertiäre Kohlenstoffatom der *Ni*Pr-Gruppe ist dazu generell weniger tieffeldverschoben (47.1-50.0 ppm).

Die Verbindung $t\text{BuSb}(\text{NH}i\text{Pr})(\text{NiPr}_2)$ (**16**) wird in Form eines gelben Öls durch Umsetzung von **V** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) erhalten (Schema 11). Die chemische Verschiebung des Signals des *t*BuSb-Fragments im ^1H -NMR-Spektrum erscheint in der selben Region der zuvor genannten Diaminostibane, die Verschiebungen der *i*Propylmethylgruppen erstrecken sich im Bereich von 1.14-1.21 ppm. Alle Signale der tertiären Kohlenstoffatome liegen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit 47.3 und 48.3 ppm im zuvor identifizierten Bereich für solche chemischen Umgebungen.



Schema 11: Darstellung der Synthese von **16**.

Zahlreiche Versuche die Verbindungen $t\text{BuE}(\text{NH}_2)_2$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) zu synthetisieren schlugen fehl. Z. B. führte die Umsetzung von $t\text{BuSbCl}_2$ mit Ammoniak zu einem farblosen, unlöslichen Pulver. Diese Reaktion wurde zum einen als Ammoniakgaseinleitung in eine $t\text{BuSbCl}_2$ -Diethyletherlösung durchgeführt, zum anderen wurde flüssiger Ammoniak mit jener Lösung versetzt. Es wird vermutet, dass durch Kondensation $(\text{SbN})_n$ -Cyclen entstanden sind. Auf dem beschriebenen Weg ist es jedoch möglich, Diaminmonotbutylpnictogene mit *t*Butyl- und/oder *i*Propylsubstituenten an den Stickstoffatomen herzustellen und zu charakterisieren.

Um die aus drei Pnictogenatomen bestehende Kette zu verlängern, wird die Kopplung mit einem $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ -Baustein via Lithiumchlorideliminierung gewählt. Dazu ist zuerst die Deprotonierung eines Aminprotons der Diaminoarsane bzw. -stibane durch Lithiumorganyle nötig, Untersuchungen dazu werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

3.3.2 Arsa- und Stibadiamide

Die Metallierung des Diaminoarsans **10** mit einem Äquivalent *n*BuLi in Et₂O führt zu einem farblosen Pulver der Verbindung [*t*BuAs(NH*t*Bu)(N*t*BuLi)]₂ (**17**), die kristallisiert bei niedrigen Temperaturen aus Et₂O als farblose Blöcke in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist aus zwei, ein Dimer formenden, *t*BuAs(NH*t*Bu)(N*t*BuLi)-Einheiten aufgebaut, dargestellt ist sie in Abbildung 21, links.

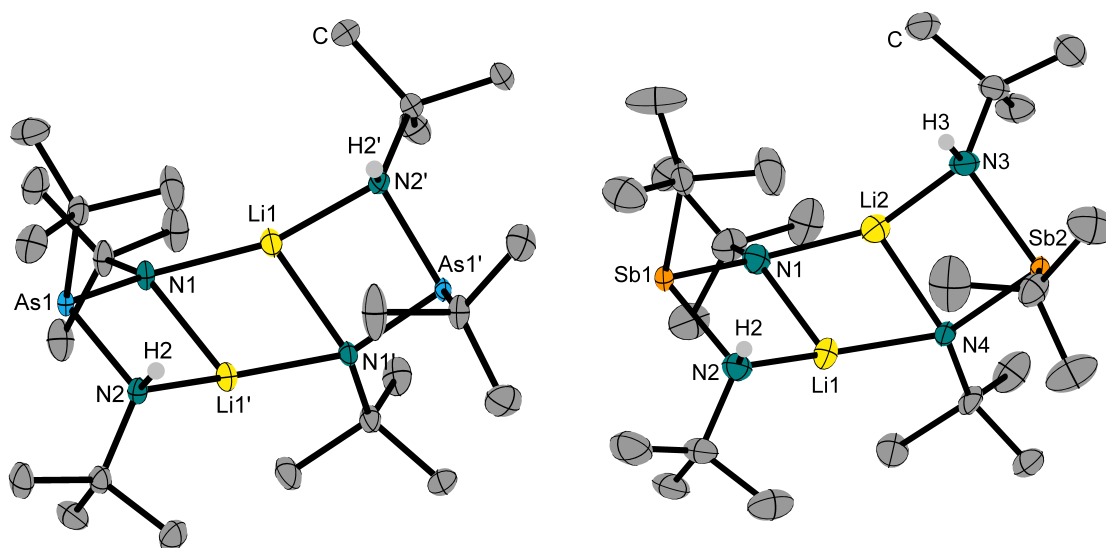


Abbildung 21: Molekülstruktur von Verbindung **17** (links) und **18** (rechts) im Kristall, die Leiterstrukturen sind aus EN₂Li- und N₂Li₂-Cyclen aufgebaut.

Das Grundgerüst besteht aus zwei substituierten AsN₂Li-Ringen. Durch ionische Lithium-Stickstoffwechselwirkungen wird eine viersprossige, *cisoid*e Leiter geformt, deren AsN₂Li- und N₂Li₂-Ringe jedoch nicht koplanar sind, sondern deutliche Faltungen aufweisen. *Cisoid* bedeutet hierbei, dass die äußeren AsN₂Li-Ringe sich *cis* relativ zum zentralen N₂Li₂-Ring anordnen. Im zentralen Li₂N₂-Ring befindet sich eine zweizählige Symmetrieachse. Vier vierfachkoordinierte Stickstoffatome sowie je zwei dreifachkoordinierte Lithium- und Arsenatome definieren das Grundgerüst. Die *t*Butylsubstituenten an N1 und N2 nehmen eine *trans*-Stellung gegenüber der *t*Busubstituenten an As1 ein. Das führt dazu, dass alle an Stickstoffatome gebundene *t*Butylgruppen unterhalb angeordnet sind, die *t*Bu-Gruppen am Arsen oberhalb. Eine weitere Oligomerisierung, gleichbedeutend mit einer längeren Leiter, wird durch die sterisch anspruchsvollen *t*Butylsubstituenten der Stickstoff- und Arsenatome verhindert.

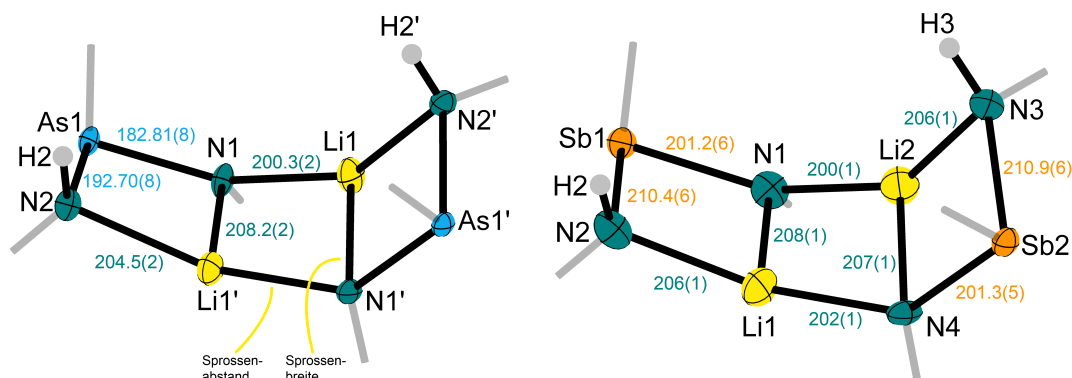


Abbildung 22: Grundgerüst der Verbindungen **17** (links) und **18** (rechts). Die *t*Butylsubstituenten sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet. Die Angabe der Atomabstände erfolgt in pm.

Die Struktur der Verbindung **17** zeichnet sich dadurch aus, dass die As1-N2-Bindungslänge (192.70(8) pm) 10 pm länger ist als der Abstand As1-N1 (182.81(8) pm). Der Unterschied ist durch den größeren ionischen Charakter der N-Li- im Vergleich zur N-H-Bindung zu erklären. Betrachtet man das Grundgerüst als Leiter, kann formuliert werden, dass die Sprossenbreite größer ist als der Sprossenabstand. Dies ist auch bei den Stickstoff-Lithium-Abständen zu beobachten, der N1-Li1'-Abstand (Sprossenbreite) ist 8 pm größer als der N2-Li1' (Sprossenabstand). Der längste und kürzeste N-Li-Bindungsabstand werden mit 208.2(2) und 200.3(2) pm bei nicht-wasserstoffgebundenen Stickstoffatomen beobachtet. Die wasserstoffgebundenen N-Li-Bindungsabstände reihen sich mit 204.5(21) pm genau in der Mitte ein. Die N-Li-Bindungslänge hängt demnach nicht von den weiteren Substituenten am Stickstoffatom ab. Illustriert ist der Sachverhalt in Abbildung 22.

WRIGHT beschreibt einen deca-Lithiumkäfig $[\{\text{mtaNLi}\}\{\text{As}_2(\text{Nmta})_5\}\text{Li}_4 \cdot 2\text{thf}]_2$ (mtaN = 5-methylthiazolyl) der in seinem Inneren ebenfalls eine $\text{As}_2\text{N}_4\text{Li}_2$ -Leiterstruktur aufweist. Dort ist die N-Li-Sprossenbreite mit 228.3 pm um 13 pm länger als der gemittelte N-Li-Sprossenabstand. Aufgrund der Käfigstruktur ähnelt nur der As-N-Abstand (182.0 pm) der dem kürzeren As1-N1-Abstand von Verbindung **17**.^[120] Noch ausgeprägter sind die Unterschiede der As-N-Sprossenbreite (195.8 pm) und des -Sprossenabstands (178.7 pm) in der Verbindung $[\text{PhB}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{AsN}(t\text{Bu})\text{Li}]_2$. Das Grundgerüst ist vergleichbar mit dem der Verbindung **17**, erweitert ist es um zwei endständige B-N-Sprossen. Die N-Li-Abstände sind deutlich kürzer (Sprossenbreite 203.1; Sprossenabstand 206.4 pm) und die Differenzen zwischen Sprossenbreite und -abstand sind nicht so ausgeprägt wie bei Verbindung **17**.^[121]

Wie bereits erwähnt, ist eine planare Anordnung der Leiter hier nicht vorzufinden. Der As1-N1-Li1-Winkel beträgt $139.31(7)^\circ$, der N1-Li1-N2'- liegt bei $150.3(1)^\circ$. Sie unterscheiden sich beträchtlich von 180° , daher ist eine deutliche Faltung zu erkennen. Größere Winkel von 144.07 respektive 150.24° , die gleichbedeutend mit einer geringeren Faltung sind, werden bei der Verbindung $[\text{PhB}(\mu\text{-NtBu})_2\text{AsN}(t\text{Bu})\text{Li}]_2$ gefunden. Diese ist die einzig literaturbekannte Struktur im Kristall, die eine *cisoid*e Konformation aufweist.^[121] Im äußeren AsN_2Li -Ring der Verbindung **17** nimmt der N-As-N-Winkel mit $94.33(4)^\circ$ den größten Wert an, beide Winkel um das Stickstoffatom sind nahe am rechten Winkel. Deutlich kleiner ist der N-Li-N-Winkel mit $83.75(7)^\circ$. Im zentralen N_2Li_2 -Ring sind die extremsten Winkel zu beobachten, diese betragen $109.76(9)^\circ$ um das Li- und $68.43(9)^\circ$ um das N-Atom.

Die Metallierung des Antimonhomologen **11** ergibt farblose Plättchen der Verbindung $[\text{tBuSb}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NtBuLi})]_2$ (**18**), die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisieren (Abbildung 21, rechts). Die Zusammensetzung entspricht, mit der Ausnahme des Pnictogenatoms, der der Arsenverbindung **17**, zwei $\text{tBuSb}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NtBuLi})$ -Einheiten bilden ein Dimer. Dieses kann ebenfalls als zwei nicht koplanare SbN_2Li -Ringe aufgefasst werden, die via Li-N-Bindungen eine *cisoid*e, viersprossige Leiterstruktur bilden. Auch hier nimmt die am Sb-Atom lokalisierte *t*Butylgruppe eine *trans*-Stellung zu den *t*Butylsubstituenten der Stickstoffatome ein. Im Gegensatz zu Verbindung **17** befindet sich hier im Molekül keine Symmetrieeoperation, die asymmetrische Einheit entspricht der molekularen Struktur im Kristall. Es sind nur geringe Differenzen bei den Werten für die ansonsten symmetrieeerzeugten Bindungslängen und -winkel innerhalb des Moleküls festzustellen.

Wie schon bei Verbindung **17** sind bei **18** die Abstände des Antimonatoms Sb1 bzw. Sb2 zum wasserstoffsubstituierten Stickstoffatom N2 bzw. N3 (Mittelwert 210.7 pm) um 9 pm länger als jene Abstände des Sb1/2 zum lithiumsubstituierten Stickstoffatom N1/4 mit durchschnittlich 201.3 pm . Demzufolge ist hier ebenfalls die Sprossenbreite länger als der Sprossenabstand. Das trifft auch auf die N-Li-Bindungslängen im inneren viergliedrigen Ring zu, die Differenz beträgt lediglich 4 pm . Ebenso unabhängig von einer H- oder Li-Substitution sind die N-Li-Distanzen. Die kürzesten und längsten N-Li-Bindungslängen sind bei lithiumsubstituierten Stickstoffatomen zu beobachten, sie betragen durchschnittlich $201/208\text{ pm}$. Die wasserstoffsubstituierten N-Atome ordnen sich mit $206(1)\text{ pm}$ zwischen den Werten ein. Ebenso sind sämtliche N-Li und Sb-N-Bindungslängen vergleichbar mit denen der selten in der Literatur beschriebenen Käfigverbindungen.^[122–124]

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen **17** und **18**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
Verbindung 17 ⁷			
As1-N1	182.81(8)	N1-As1-N2	94.33(4)
As1-N2	192.70(8)	As1-N1-Li1'	91.46(6)
N1-Li1	200.3(2)	As1-N1-Li1	139.31(7)
N1-Li1'	208.2(2)	Li1-N1-Li1'	68.43(9)
N2-Li1'	204.5(2)	As1-N2-Li1'	89.81(6)
Li1-N1'	208.2(2)	N1-Li1-N1'	109.76(9)
Li1-N2'	204.5(2)	N1-Li1-N2'	150.3(1)
		N2'-Li1-N1'	83.75(7)
Verbindung 18			
Sb1-N1	201.2(6)	N1-Sb1-N2	89.3(2)
Sb1-N2	210.4(6)	N4-Sb2-N3	88.7(2)
Sb2-N3	210.9(6)	Sb1-N1-Li1	91.8(4)
Sb2-N4	201.3(5)	Li2-N1-Sb1	136.5(4)
N1-Li1	208(1)	Li2-N1-Li1	68.6(5)
N1-Li2	200(1)	Li1-N2-Sb1	89.7(4)
N2-Li1	206(1)	Li2-N3-Sb2	89.8(4)
N3-Li2	206(1)	Sb2-N4-Li1	137.5(4)
N4-Li1	202(1)	Sb2-N4-Li2	92.1(4)
N4-Li2	207(1)	Li1-N4-Li2	68.4(5)
		N2-Li1-N1	88.8(5)
		N4-Li1-N1	108.5(6)
		N4-Li1-N2	147.8(7)
		N1-Li2-N3	146.6(7)
		N1-Li2-N4	109.6(6)
		N3-Li2-N4	88.5(5)

Das leiterartige Grundgerüst von Verbindung **18** weist mit einem Sb-N-Li-Winkel von 137.5(4)° und N-Li-N-Winkel von 147.8(7)° eine um 2° stärkere Krümmung als bei Verbindung **17** auf. Die Winkel im SbN₂Li-Ring sind nahe dem rechten Winkel, zudem ähneln die Winkel um das Lithium- und Stickstoffatom im zentralen Ring jenen von **17**.

Kristalle der Verbindungen **17**, **18** und die der im Folgenden besprochenen Verbindung **19** werden aus Et₂O erhalten, doch trotz der Anwesenheit von oxophilen Lithiumkationen ist Ether nicht zur Absättigung der Valenzen in der Struktur im Kristall präsent.

⁷ Mit ' markierte Atome sind symmetriegeneriert durch 1 - X, +Y, 1/2 - Z.

Des Weiteren ist nur die einfache Metallierung mit $n\text{BuLi}$ möglich, die Umsetzung von **10** mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ führt zu einem unlöslichen weißen Pulver, das nicht weiter charakterisiert werden konnte. Dreifachkoordinierte Lithiumatome tragen wesentlich zur strukturellen Stabilität bei, sie sind symmetrisch auf N,N',N'' -Weise chelatisiert. Versuche, mit Donorlösungsmittel eine Spaltung der dimeren Struktur zu erreichen und solvatisierte Monomere herzustellen, gelangen nicht. Die Trennung des Dimers durch Zugabe von N,N,N',N' -Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA) zu einer Et_2O -Lösung der Verbindung **17** ist nicht möglich. Sogar die Metallierung von **10**, gelöst in einem Überschuss TMEDA, führte zu **17**, verifiziert wurde dies durch NMR-spektroskopische Untersuchungen. Folglich kann die Aussage getroffen werden, dass die Konfiguration einer gefalteten, viersprossigen *cisoiden* Leiter eine äußerst stabile Anordnung für Verbindungen dieser Art darstellt und dass das als LEWIS-Basen fungierende Lösungsmittel die Bildung einer viergliedrigen Leiter nicht verhindert. Hingegen ist bekannt, dass bei lithiierten Silylaminen und Amiden der Oligomerisierungsgrad stark von den Donoreigenschaften des verwendeten Lösungsmittels abhängt.^[125–127] Auch das Versetzen einer Etherlösung von **17** mit $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ oder $t\text{BuSbCl}_2$ führte zu keiner Spaltung, vielmehr lagen die Edukte weiterhin nebeneinander vor. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass längere Pnictogenketten, ausgehend von **17**, **18** und **19**, mittels LiCl -Eliminierung nicht realisierbar sind, weil die Möglichkeit der Dimerspaltung und die anschließende Reaktion mit weiteren Pnictogensynthonen wie $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ oder $t\text{BuECl}_2$ nicht gegeben ist.

Die Synthese des leichtesten Homologen $[\text{tBuPN}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})]_2$ wurde bereits von S. SCHULZ beschrieben. Die Synthese erfolgte auf die hier bei **17** und **18** beschriebene Weise, die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die in der molekularen Struktur vorkommenden Bindungslängen sind gleich, nur die P-X-Bindungen sind kürzer. Allerdings sind Differenzen bezüglich Solventkoordination zu beobachten: In den ^{31}P -NMR-Daten sind Et_2O -koordinierende Spezies sichtbar, die Ethermoleküle können aber im Vakuum entfernt werden. Der Zusatz von TMEDA oder die Durchführung der Reaktion in TMEDA führt zu einer monomeren Spezies, die bei den Arsanen und Stibanen nicht zu beobachten sind. Wie auch bei **18** wird keine Symmetrieoperation innerhalb des Moleküls gefunden.^[128]

Abgesehen von der Möglichkeit der Synthese von **17**, ist es auch möglich, die gemischt *i*propyl-/*t*butylsubstituierte Verbindung **14** zu metallieren. Die Verbindung $[\text{tBuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}i\text{PrLi})]_2$ (**19**) konnte in Form von farblosen Blöcken nach Umkristallisieren aus Et_2O erhalten werden. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei

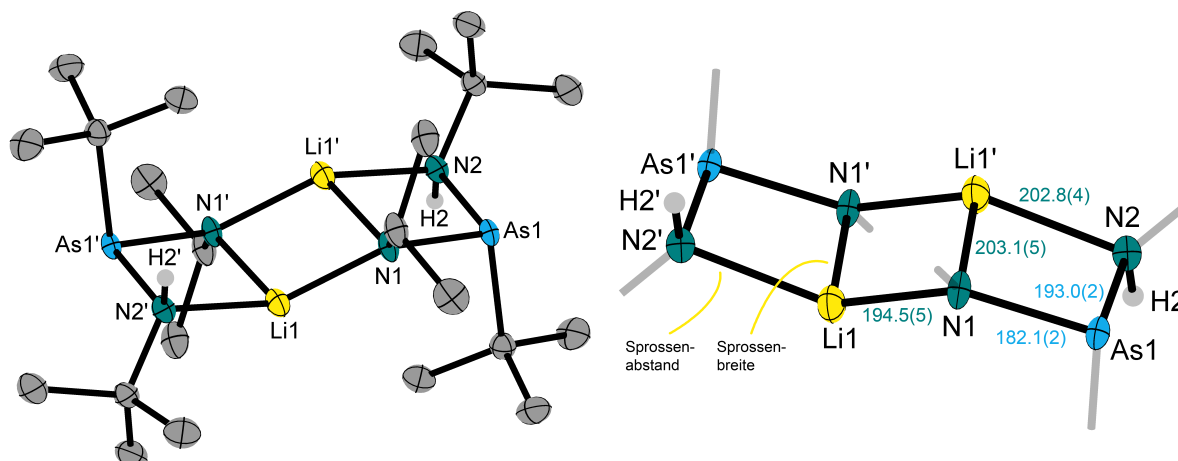


Abbildung 23: Molekülstruktur von Verbindung **19** im Kristall (links) und Grundgerüst (rechts). Bei letzterem sind aus Gründen der Übersicht die *t*Butylgruppen ausgeblendet, die Atomabstände sind in pm angegeben.

Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Kristall wird durch zwei *t*BuAs(NH*t*Bu)(*Ni*PrLi)-Einheiten aufgebaut, die analog zu **17** und **18** ein Dimer bilden (siehe Abbildung 23). Die zweite Einheit wird hierbei durch ein Inversionszentrum gebildet, dadurch ergibt sich eine *transoide* Leiterstruktur. Die Substituenten alternieren, As*t*Bu, *t*BuN sowie *i*PrN befinden sich einmal oberhalb bzw. unterhalb der Leiter. Das steht im Gegensatz zu den Beobachtungen bei Verbindungen **17** und **18**, deren Struktur sich durch eine *cisoide* Geometrie auszeichnet. Alleine das Ersetzen einer Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom verursacht diese Änderung der Anordnung im Kristall. Im Vergleich zur *transoiden*-Konformation hat eine *cis*-Orientierung eine größere Separierung der sterisch anspruchsvollen Substituenten, die zwei oder mehr Sprossen voneinander entfernt sind, zur Folge. Diesen Sachverhalt haben DOWNARD und CHIVERS in einem Microreview verdeutlicht.^[125]

Die As-N-Bindungslängen von Verbindung **19** entsprechen denen der Verbindung **17**. Das zugrundeliegende Prinzip einer breiteren Sprosse im Vergleich zum Sprossenabstand liegt auch hier zugrunde. Die N-Li-Bindungen des inneren Rings sind 5.5 pm kürzer verglichen mit **17**. Dies könnte durch die *transoide* Anordnung der Leiterstruktur zustande gekommen sein, die hier, wie auch bei Verbindung **17**, die verschiedenen N-Li Distanzen vielmehr diktiert als dass es die chemische Umgebung tut.

Ausreichend Flexibilität ist durch die *transoide* Konfiguration gegeben, sodass die As1-N1-Li1- und N1-Li1-N2'-Winkel mit 135.7(2)/134.4(3)° sehr ähnliche Werte annehmen. Die einzig literaturbekannte *transoide* Leiterverbindung $[\{\text{mtaNHLi}\}\{\text{As}_2(\text{Nmta})_5\}\text{Li}_4\cdot$

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindung **19**.⁸

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
As1-N1	182.1(2)	N1-As1-N2	94.83(9)
As1-N2	193.0(2)	As1-N1-Li1	135.7(2)
N1-Li1	194.5(5)	As1-N1-Li1'	91.1(1)
N1-Li1'	203.1(5)	Li1-N1-Li1'	71.7(2)
N2-Li1'	202.8(4)	As1-N2-Li1'	88.1(2)
		N1-Li1-As1'	134.9(2)
		N1-Li1-N1'	108.3(2)
		N1-Li1-N2'	134.4(3)
		N2'-Li1-N1'	85.8(2)

2thf]₂ (mtaN = 5-methylthiazolyl) wird durch einen sechs- bzw. achtgliedrigen Ring eingeschränkt, was kleinere Winkel von 133.85 und 125.61° zur Folge hat.^[120]

Mehrere Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte, die kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien sind, werden in der Molekülstruktur im Kristall der Verbindungen **17**, **18** und **19** beobachtet.^[129] Die kürzesten H···H-Abstände sind zwischen dem Aminproton H2 und dem Wasserstoffatom der *t*Butylgruppe des benachbarten As/Sb-Atoms verortet, sie betragen 221(1) (**17**), 226(9) (**18**) und 218(3) pm (**19**). Der kürzeste Kontakt ist bei der *transoiden* Struktur zu beobachten, die Differenz ist jedoch nur gering.

Im ¹H-NMR-Spektrum variieren die chemischen Verschiebungen der *t*Butylgruppen an den wasserstoffsubstituierten Stickstoffatomen bei allen drei Verbindungen **17-19** nur gering im Bereich von 1.16-1.20 ppm. Demnach hat der Pnictogensubstituent nur einen geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der *Nt*Bu-Protonen. Ähnliches trifft bei den Verschiebungen der *t*Butylsubstituenten am Lithiumamid zu, sie sind zu tieferen Feldern bei 1.51/1.53 ppm verschoben. Die *t*Butylsubstituenten am Antimon verursachen ein Singulett bei 1.24 ppm, wohingegen die Arsensubstitution bei **17** und **19** tieffeldverschobene Singuletts (1.09/1.13 ppm) hervorrufen. Für Verbindung **19** zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopien eine auf der NMR-Zeitskala langsame Konformationsänderung von *transoid* zu *cisoid* bei beiden Kernen, dabei wird ein 2:1 Verhältnis in deuteriertem Benzol beobachtet. Heizt man die Probe in 10 K-Schritten von 299 auf 343 K erzielt man aber keine Koaleszenz.

In den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren ist der charakteristische Tieffeldshift einer Li-Substitution von 3.2-5.0 ppm der quartären bzw. tertiären Kohlenstoffatome der Li*Nt*Bu/*i*Pr-

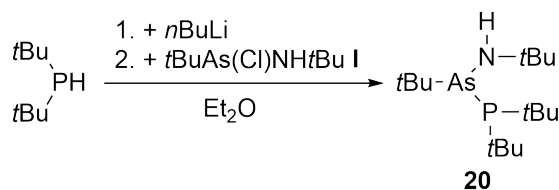
⁸ Mit ' markierte Atome sind symmetriegeneriert durch 1 - X, 1 - Y, 1 - Z.

Gruppe im Vergleich zur HN*t*Bu/*i*Pr-Gruppe der Edukte **10**, **11** und **14** zu beobachten.

In diesem Abschnitt wurde die Synthese und Charakterisierung von *t*butyl-, *i*propyl- und gemischtsubstituierten Diaminoarsanen und -stibanen behandelt. Deren metallierte Formen wurden dargestellt, neben der Strukturen im Kristall wurden auch die Reaktivitäten ausführlich diskutiert. Die beschriebenen dimeren Leiterstrukturen der Amide konnten nicht durch Zugabe von TMEDA oder Chlorositbanen aufgespalten werden.

3.3.3 Synthese eines Phosphaarsaamins

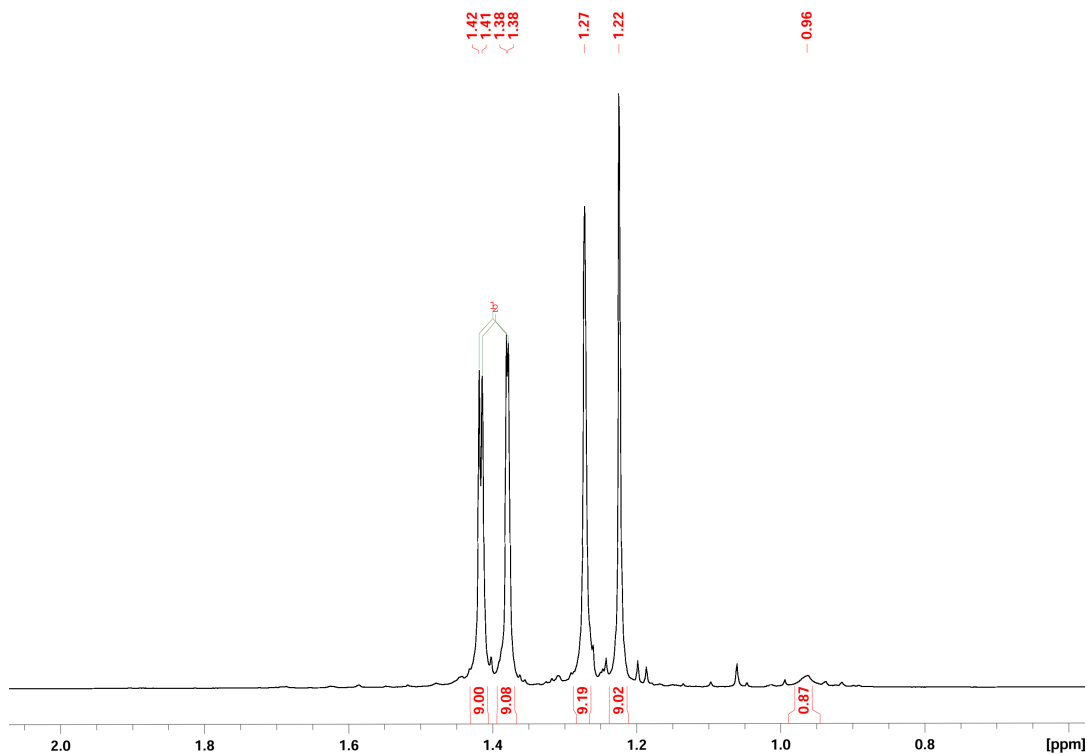
Die bisher gesammelten Erfahrungen mit den Interpnictogenverbindungen **5-8** sollen nun angewendet werden, um die Synthese einer *t*butyl- und wasserstoffs substituierten Kette zu realisieren, die das leichteste Pnictogen Stickstoff involviert. Begonnen wird mit dem Arsensynthon **I**, das mit *in situ* generiertem $t\text{Bu}_2\text{PLi}$ in Et_2O umgesetzt wird, um schlussendlich $t\text{BuNHAs}t\text{BuPtBu}_2$ (**20**) zu erhalten (siehe Schema 12). Nach der Abtrennung des Lithiumchlorids und Solvents geschieht die Aufreinigung im dynamischen Hochvakuum im Luftbad bei 150°C . Es wird ein farbloses Öl zu erhalten, dessen Siedepunkt deutlich höher als bei den beschriebenen Diaminoarsanen und -stibanen **10-16** liegt. Dieser Fakt kann nicht alleine mit der um ca. 7% höheren Molaren Masse im Vergleich zu dem Stibaphosphan **2** bzw. Diaminostiban **11** erklärt werden. Auch intermolekulare Wechselwirkungen, die sich stark auf Siedepunkt auswirken können, sind in der Molekülstruktur im Kristall nicht auszumachen.



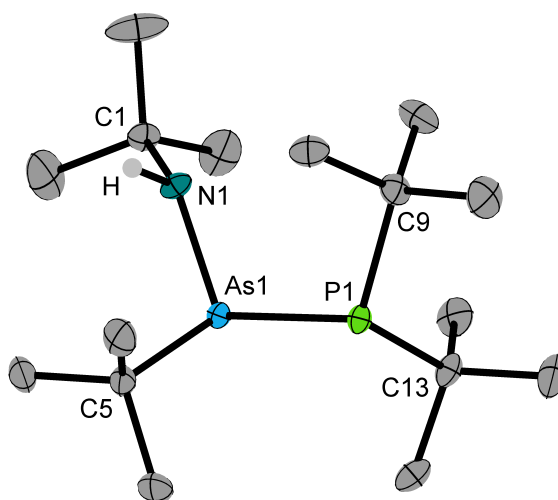
Schema 12: Umsetzung von *in situ* metalliertem $t\text{Bu}_2\text{PH}$ mit $t\text{BuAs}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$ **I** zu **20**.

Nicht zielführend war der Weg der Herstellung einer N-As-P-Kette mittels metalliertem primären Phosphan $t\text{BuPHLi}$ und Verbindung **I**. Die Reaktion verlief unselektiv, mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte kein Produktsignal in der Reaktionslösung detektiert werden. Die Synthese des schwereren Homologen $t\text{BuNHSbtBuPtBu}_2$, ausgehend von $t\text{Bu}_2\text{PLi}$ und **II**, stellte sich ebenfalls als nicht erfolgreich heraus. Des Weiteren liefert der Versuch der Metallierung des sekundären Amins **20** mit $n\text{BuLi}$ Kristalle der nicht arsenhaltigen, metallierten Verbindung $[t\text{Bu}_2\text{PN}(\text{H})\text{Li}\cdot\text{dme}]_2$ ($\text{dme} = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$), dessen Struktur im Kristall aufgrund der Kristallqualität nur unvollständig verfeinert werden konnte. Aufgrund dieser Zersetzung während der Metallierung ist eine Verlängerung der P-As-N-Kette mittels LiCl-Salzeliminierung nicht möglich.

Verbindung **20** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt siehe Abbildung 24) ein Singulett für die $t\text{BuN}$ -Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 1.22 ppm, was exakt mit der Verschiebung der Arsa- und Stibaamine **10**, **11**, **14** und **15** übereinstimmt. Ein Singulett im tieferen Feld wird für die $t\text{BuAs}$ -Gruppe beobachtet (1.27 ppm), das Proton am Amin als breites Singulett bei 0.96 ppm. Zwei Signale der Protonen der $t\text{Bu}_2\text{P}$ -Gruppe

Abbildung 24: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **20**.

erscheinen als nahe beieinanderliegende Dubletts bei 1.40 ppm und sind im Vergleich mit der ähnlichen Verbindung $t\text{Bu}_2\text{AsP}(\text{H})t\text{Bu}$ **1** ins tiefere Feld verschoben. Die zweifache t Butylsubstitution des Phosphoratoms führt im Vergleich ebenfalls zu einem Shift in das niedrigere Feld ($\delta = 43.7$ ppm, s) des Signals im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Abbildung 25: Molekülstruktur von Verbindung **20** im Kristall.

Verbindung **20** kristallisiert bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Reinstoff in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle als farblose Nadeln. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei unabhängigen Molekülen mit ähnlichen Bindungslängen und -winkeln, darum ist nur eine Molekülstruktur im Kristall in Abbildung 25 gezeigt. Das Molekül ist durch eine dreigliedrige heteroatomare Kette bestehend aus Stickstoff, Arsen und Phosphor aufgebaut. Das Phosphoratom ist durch zwei *t*Butylgruppen substituiert, wohingegen das Arsen- und Stickstoffatom jeweils eine *t*Bu-Gruppe tragen. Letzteres besitzt mit dem Wasserstoffatom die einzig verbleibende funktionelle Gruppe, eine weitere Substitutionsmöglichkeit ist nur dort gegeben. Alle Pnictogenatome besitzen eine verzerrte tetraedrische Umgebung. Eine um 6 pm längere As-P-Distanz als die Summe der kovalenten Radien ($\sum r_{\text{cov}} = 232\text{ pm}$) und eine As-N-Distanz ($\sum r_{\text{cov}} = 192\text{ pm}$), die 8 pm kürzer ist, kann durch die höhere Elektronegativität des Stickstoffs erklärt werden. Diese elongiert die As-P-Bindung und verkürzt die N-As-Bindung.^[130] Die zwei ähnlichen Verbindungen RNHAs(Cl)PHR (R = Ter, Mes^{*}) mit einer NAsP-Einheit zeigen 2-4 pm kürzere As-N- und As-P-Abstände.^[53, 54] Das Auslösen dieser Differenz kann dem elektronenziehenden Chloro-Substituenten zugeschrieben werden. Ebenfalls sind im Vergleich zu Verbindung **20** die P-C- und N-C-Bindungen um 5-7 pm verkürzt. Eine nur kleine Abweichung vom Tetraederwinkel ist bei dem Interpnictogenwinkel N-As-P mit $105.56(9)^{\circ}$ zu beobachten. Im Falle der sperrigen Substituenten R = Ter (89.97°) und R = Mes^{*} (95.84°) sind deutlich kleinere Winkel zu beobachten. Das wirkt sich wiederum auf die Winkelsumme aus, die sich mit 285.87° für R = Ter und 291.62° für R = Mes^{*} weit unter 300° befindet. Die Folge ist eine deutlich gewinkeltere Umgebung des Arsenatoms im Vergleich zu Verbindung **20** mit $306.1(3)^{\circ}$.

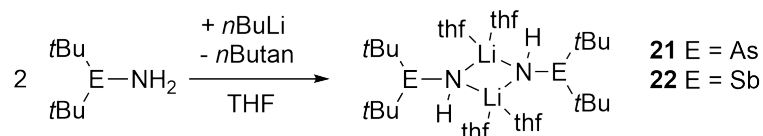
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel $/^{\circ}$ von Verbindung **20**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel $/^{\circ}$	
As1-P1	237.59(9)	N1-As1-P1	105.56(9)
As1-N1	185.8(3)	N1-As1-C5	102.2(1)
As1-C5	201.7(4)	C5-As1-P1	98.3(1)
P1-C9	189.9(3)	C9-P1-As1	110.3(1)
P1-C13	190.1(3)	C9-P1-C13	111.1(2)
N1-C1	148.2(4)	C13-P1-As1	97.1(1)
		C1-N1-As1	120.8(2)

3.3.4 Amide binärer Arsen- und Antimonverbindungen und weitere Kettenmoleküle

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Interpnictogenkette wurde ausgehend von $t\text{BuAsCl}_2$ dargestellt, mittels t Butylamin und metalliertem Di- t butylphosphan wurde eine dreigliedrige N-As-P-Kette mit einem zentralem Arsenatom erzielt.

Im folgenden ist der Zugang zu einer Sb-N-As-Interpnictogendreierkette beschrieben, die ein zentrales Stickstoffatom besitzt. Die Synthese geht dabei von den bekannten primären Aminen $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2$ mit $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ aus.^[98, 131] Um die Amine weiter zu funktionalisieren, ist eine Metallierung dieser notwendig. Im Folgenden wird die Synthese beschrieben. Die anschließende Umsetzung mit dem entsprechenden $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ führt dann zum erwünschten $t\text{Bu}_2\text{AsNHSbtBu}_2$ (**23**).



Schema 13: Metallierung von $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) mit $n\text{BuLi}$ zu **21** bzw. **22**.

Die Verbindungen $[t\text{BuENHLi} \cdot 2\text{thf}]_2$ mit $\text{E} = \text{As}$ (**21**) und Sb (**22**) werden durch Wasserstoff-Lithium-Austausch mittels $n\text{BuLi}$ in THF erhalten, wie es in Schema 13

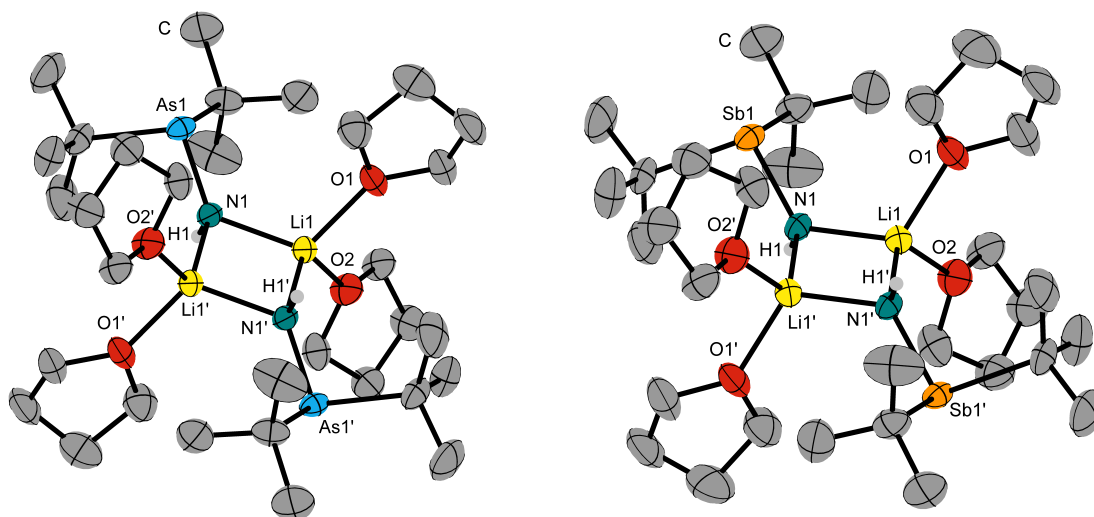


Abbildung 26: Molekülstruktur von Verbindung **21** (links) und **22** (rechts) im Kristall. Die dargestellten Ellipsoide zeigen eine 40-prozentige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

beschrieben ist. Im Falle des Antimonderivats ist für eine selektive Reaktion die Anwesenheit von TMEDA notwendig, dies bricht das $(n\text{BuLi})_6$ -Hexamer auf und sorgt dadurch für die offenbar benötigte erhöhte Reaktivität.

Verbindung **21** kristallisiert bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Nadeln mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Molekül besteht aus zwei $t\text{Bu}_2\text{AsNHLi}\cdot 2\text{thf}$ -Einheiten, das Dimer wird durch ein Inversionszentrum generiert, das sich in der Mitte den planaren N_2Li_2 -Rings befindet (siehe Abbildung 26, links). Die $t\text{Bu}_2\text{As}$ - und Wasserstoffsubstituenten sind *trans*-orientiert, beide Lithiumatome werden von je zwei Molekülen thf koordiniert und besitzen eine Koordinationszahl von vier. Diese Verbindung repräsentiert den ersten arsensubstituierten und isolierten N_2Li_2 -Monocyclus, der nicht Teil eines Clusters oder Polycyclus ist.

Kürzere As-N-Bindungslängen von $180.7(1)\text{ pm}$ sind hier im Vergleich zu den im Folgenden beschriebenen Aminen **23** und $(t\text{Bu}_2\text{As})_2\text{NH}$ (**24**), sowie auch im Vergleich mit dem Amid $\text{Li}_2[\text{PhAs}(\text{NtBu})_2\cdot x\text{thf}]$ ($x = 0, 3$) zu beobachten.^[119, 132] Der N_2Li_2 -Ring entspricht hinsichtlich Bindungslängen, -winkeln und dem Li-Li-Atomabstand den literaturbekannten Verbindungen. Eine Ausnahme ist der $\text{N}\cdots\text{N}$ -Atomabstand. Die Stickstoffatome sind sich um ca. 7 pm näher im Vergleich zu den durchschnittlichen Distanzen, die für planare $[\text{RNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$ -Ringe beschrieben sind.^[127, 133, 134]

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen **21** und **22**.⁹

Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°		
	21 (E = As)	22 (E = Sb)		21 (E = As)	22 (E = Sb)
E1-N1	180.7(1)	198.6(1)	E1-N1-Li1'	129.2(1)	129.7(1)
O1-Li1	201.9(3)	202.6(3)	E1-N1-Li1	131.4(1)	127.1(1)
O2-Li1	201.6(3)	203.5(3)	Li1'-N1-Li1	78.3(1)	78.7(1)
N1-Li1'	202.1(3)	202.0(3)	O2-Li1-O1	103.8(1)	102.2(1)
N1-Li1	202.6(3)	201.5(3)	N1'-Li1-N1	101.7(1)	101.3(1)
Li1-Li1'	255.5(5)	255.8(5)			

Verbindung **22** kristallisiert bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ isomorph zu **21** aus THF und TMEDA als farblose Nadeln. Das Molekül ist ebenfalls aus zwei $t\text{Bu}_2\text{SbNHLi}\cdot 2\text{thf}$ -Einheiten mit einem sich in der Mitte des planaren N_2Li_2 -Rings befindenden Inversionszentrum aufgebaut. Auch hier sind die Substituenten *trans* angeordnet, beide Lithiumatome werden je von zwei Molekülen thf koordiniert. Wie auch für Verbindung **21** ist die Pnictogen-Amid-

⁹ Mit ' markierte Atome sind symmetriegeneriert durch $1 - X, 1 - Y, 1 - Z$.

Bindungslänge mit 198.6(1) pm kürzer im Vergleich zu dem einzig literaturbekannten alkylsubstituierten distibanzentrierten Polyimidoanion (205(1) pm), sowie anderen Stibaaminen (durchschnittlich 202.8 pm) und Verbindung **18** (201.2(6) pm).^[98, 135] Ähnlich kurze Sb-N-Abstände im Bereich von 196.6-199.0 pm sind für Lithiumstibaamidcluster bekannt.^[122, 124, 136, 137] Im Vergleich zu Verbindung **21** sind keine Unterschiede hinsichtlich des N₂Li₂-Rings zu beobachten, bis auf den um 1.3 pm unwesentlich längeren O-Li-Abstand.

In den ¹H-NMR-Daten ist ein breites Singulett für das Amidproton bei −0.34 ppm der Verbindung **21** (siehe Abbildung 27) zu finden, das Singulett der *t*Bu₂As-Gruppe hat eine chemische Verschiebung von 1.26 ppm. Die O-Li Koordination des thf-Moleküls an das Lithiumkation bewirkt einen Shift ins Tieffeld der Multipletts, die von den thf-Protonen verursacht werden. Diese Tieffeldverschiebung ist auch bei den korrespondierenden Signalen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zu beobachten. Die Methylgruppen der *t*Butylgruppe am Arsenatom sind als Singulett bei 29.5 ppm zu sehen, das breite Singulett des quartären Kohlenstoffatoms bei 34.5 ppm. Zudem ist im ⁷Li-NMR ein Singulett bei 1.73 ppm zu beobachten.

Verbindung **22** ist in deuteriertem Benzol nicht löslich, daher wurden erste Studien in einem 1:1 C₆D₆/THF-Gemisch vorgenommen. Abgesehen von den Solventsignalen ist im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Singulett der Amidprotonen mit einer chemischen Verschiebung zu hohem Feld von −1.12 ppm aufgrund der negativen Ladung des Amids zu erkennen. Das Singulett der *t*Bu₂Sb-Gruppe hat eine Verschiebung von 1.20 ppm im ¹H-NMR-Spektrum. Im Vergleich sind leichte Verschiebungen in dem mit THF-d₈ gemessenen Spektrum der Einkristalle zu erkennen (−0.94 ppm für NH bzw. 1.10 ppm für

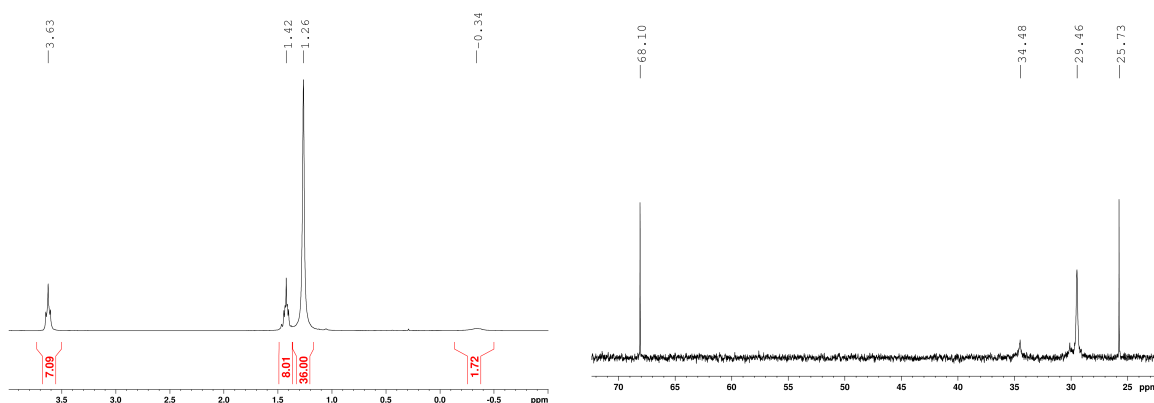
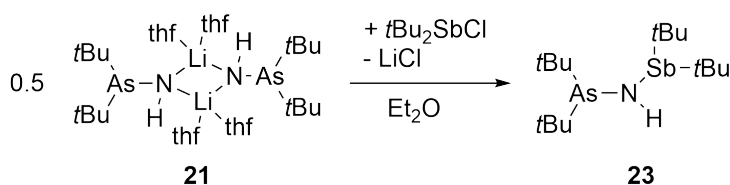


Abbildung 27: Vergrößerte ¹H- (links) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (rechts) von Verbindung **21**.

$t\text{Bu}_2\text{Sb}$). Die Abwesenheit der TMEDA-Signale ist hier wie auch schon in der Molekülstruktur im Kristall zu beobachten. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigt ein breites Singulett des quartären Kohlenstoffatoms bei 28.0 und der Methylgruppen bei 30.5 ppm. Im ^7Li -NMR wird ein Singulett bei 1.69 bzw. 1.59 ppm ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ bzw. THF-d_8) beobachtet. Über Wochen hinweg ist eine langsame Zersetzung bei der Lagerung des kristallinen Pulvers unter Argonatmosphäre festzustellen.

Die Zielverbindung **23** wird schlussendlich erhalten, indem **21** mit $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ umgesetzt wird (siehe Schema 14). Die bei 6°C aus Benzol erhaltenen farblosen Nadeln sind isomorph zum Distibaamin $(t\text{Bu}_2\text{Sb})_2\text{NH}$ und kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Molekül kann als dreigliedrige Interpnictogenkette beschrieben werden, die aus einem wasserstoffsubstituierten Stickstoffatom im Zentrum besteht, das an zweifach t butylsubstituierte Arsen- und Antimonatome bindet (siehe Abbildung 28, links).

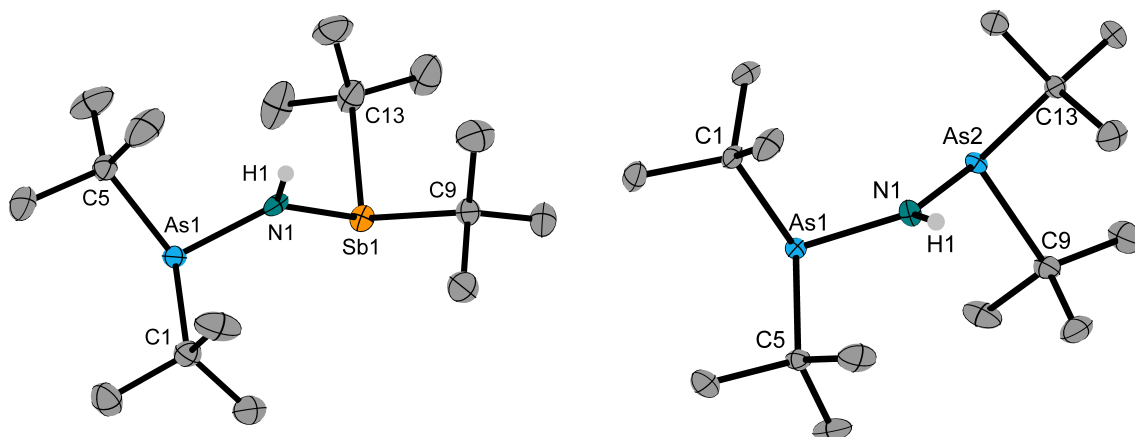


Schema 14: Reaktion von Verbindung **21** mit $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ resultiert im Arsastibaamin **23** unter Salzeliminierung.

Die Bindungswinkel um das Stickstoffatom sind nahe an 120° und bilden eine trigonale planare Geometrie aus, die typisch für Amine mit sterisch anspruchsvollen substituierten schwereren Hauptgruppenelementen ist. Das Antimon- und Arsenatom ist dreifachkoordiniert, eine trigonal pyramidale Umgebung wird dort vorgefunden. Wie erwartet sind die C-E-N-Winkel kleiner als der Tetraederwinkel, daher steht mehr Raum für das freie Elektronenpaar zu Verfügung. Verglichen zu den homoatomar substituierten Verbindungen $(t\text{Bu}_2\text{E})_2\text{NH}$ ($\text{E} = \text{As}$ **24**, Sb) sind die E-N-Bindungsabstände im Falle des Antimons mit 201(1) pm etwas kürzer, beim Arsen hingegen etwas länger (188(1) ppm).^[98]

Die chemischen Verschiebungen der t Butylgruppen von Verbindung **23** unterscheiden sich bezüglich der ^1H -NMR-Daten nicht von denen in $(t\text{Bu}_2\text{E})_2\text{NH}$, sie betragen 1.19 ppm für $t\text{Bu}_2\text{As}$ - und 1.27 ppm im Falle des $t\text{Bu}_2\text{Sb}$ -Substituenten. Das breite Singulett des Aminprotons kann dem Signal bei 0.78 ppm zugeordnet werden, damit sortiert es sich genau in der Mitte zwischen den Werten des NH-Singuletts der Verbindungen $(t\text{Bu}_2\text{E})_2\text{NH}$ ein.

Das von SCHERER und JANSSEN nur kurz beschriebene $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ ist bereits seit

Abbildung 28: Molekülstruktur von Verbindung **23** (links) und **24** (rechts) im Kristall.

1969 bekannt, auch dessen Neigung zur Kondensation bei höheren Temperaturen oder im Vakuum wurde beobachtet.^[131] Allerdings wurden weder kristallographische Strukturaufklärungen noch NMR-Studien durchgeführt, dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nachgeholt werden.

Verbindung **24** kristallisiert aus *n*Pentan bei 6 °C in Form von farblosen Nadeln isomorph zu Verbindung **23** bzw. $(t\text{Bu}_2\text{Sb})_2\text{NH}$ in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (siehe Abbildung 28, rechts). Große Ähnlichkeit besteht zu Verbindung **23**, als Merkmal ist die As_2N -Interpnictogenkette anzusehen. Die Winkel um das zentrale Stickstoffatom unterscheiden sich deutlicher von

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen **23** und **24**.

Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°	
	23	24	23	24
Sb1-N1	201(1)		As1-N1-Sb1	121.5(5)
Sb1-C9	217.5(4)		N1-Sb1-C9	98.2(3)
Sb1-C13	216.1(5)		N1-Sb1-C13	95.1(3)
As1-N1	188(1)	184.7(1)	N1-As1-C1	102.0(3)
As1-C1	209.8(6)	202.1(2)	N1-As1-C5	97.9(3)
As1-C5	204.6(6)	201.5(2)	N1-As2-C9	100.72(7)
As2-N1		184.7(1)	N1-As2-C13	99.31(7)
As2-C9		202.6(2)	As1-N1-As2	123.01(7)
As2-C13		201.4(2)		

den trigonalen planaren 120° , der As-N-As-Winkel beträgt $123.01(7)^\circ$. Ebenfalls kleinere Winkel als die des Tetraeders sind mit durchschnittlich 100.6 und 99.3° für C-As-N zu beobachten. Die As-N- und As-C-Bindungslängen ($184.7(1)/202.1(2)$ pm) befinden sich im typischen Bereich, der bei ähnlichen Verbindungen beobachtet wird, damit sind sie jedoch kürzer als in Verbindung **23**.^[138, 139]

Die ^1H -NMR-Experimente zeigen ein breites Singulett für das Aminproton bei $\delta = 1.04$ ppm. Die *t*Bu-Gruppen am Arsenatom verursachen ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.21 ppm. Sämtliche Signale sind im Vergleich zu $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ zum tieferen Feld verschoben, das trifft auch auf die Singuletts im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu.

Abgesehen von Verbindung **24** sind drei weitere Arsazane mit einem $(\text{R}_2\text{As})_2\text{NH}$ -Grundgerüst literaturbekannt. ROSS beschrieb *i*Propyl- und Cyclohexylderivate, CULLEN das Grundgerüst mit perfluorierten Methylsubstituenten. Dabei ist nur die Cyclohexylverbindung ein Feststoff, die Molekülstruktur im Kristall wurde bisher nicht bestimmt.^[140, 141] Verwandte und kristallographisch charakterisierte Verbindungen sind entweder durch cyclische oder bicyclische As_2NH -Einheiten aufgebaut.^[138, 139]

Die Metallierung von $(t\text{Bu}_2\text{E})_2\text{NH}$ mit $n\text{BuLi}$ ist nicht möglich. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte Zersetzung zu einem achtgliedrigen, aus alternierend Arsen- und Stickstoffatomen aufgebauten Cyclus ausgemacht werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten lassen aber keine ausreichende Lösung und Verfeinerung zu. Diese Art von Cyclen sind literaturbekannt, ein cyclopentadienylsubstituiertes Derivat wurde von LORBERTH beschrieben.^[142] Grund für die nicht stattfindende Metallierung könnte die große sterische Beanspruchung aufgrund der *t*Butylsubstitution sein. Daher ist auch hier der weiterführende Weg zu Tripnictaaminen durch Umsetzung mit $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ unter Lithiumchlorideliminierung versperrt.

3.3.5 Zusammenfassung des Kapitels

Da Diaminoverbindungen des Typs $t\text{BuE}(\text{NH}_2)_2$ aufgrund der Kondensation zu Cyclen nicht zugänglich sind, wird der Weg zu *t*butyl und *i*propylsubstituierten Vertretern der Diaminoarsane und -stibane beschrieben. Primäre Amine reagieren mit *t*Butyldichloropnictogenen zunächst zu $t\text{BuE}(\text{Cl})\text{NHR}$ ($\text{E} = \text{As/Sb}$ und $\text{R} = t\text{Bu}$ **I/II**, *i*Pr **IV/V**). Eine Folgereaktion zu einem farblosen Feststoff wird bei der Arsenverbindungen im Vakuum festgestellt. Die Struktur im Kristall konnte erstmals beschrieben werden, dabei handelt es sich um das durch Zersetzung von **I** erhaltene $(t\text{BuN}(\text{H})\text{As})_2(\text{N}t\text{Bu})_2$ **III**.

Die Amino*t*butylchloropnictogene **I**, **II**, **IV** sowie **V** bieten Zugang zu Diaminopnictogenen $t\text{BuE}(\text{NHR})(\text{NHR}')$ ($\text{E} = \text{As/Sb}$, $\text{R/R}' = t\text{Bu}$, *i*Pr) **10-16**. Die farblosen Öle konnten destillativ aufgereinigt und u. a. mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Unterschiede bezüglich deren Reaktivität wurden im Vergleich zum literaturbekannten phenylsubstituierten Analogon $\text{PhAs}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ erkannt, Umsetzungen von PhAsCl_2 mit $t\text{BuNH}_2$ oder $t\text{BuNHLi}$ liefern direkt das Diaminoarsan.

Eine einfache Metallierung der Diamine **10-12** führt zu $t\text{BuE}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NRLi})$ -Fragmenten. Diese Amide liegen sowohl in der Molekülstruktur im Kristall als auch in Lösung als Dimer vor. Bei den ausschließlich wasserstoff- und *t*butylsubstituierten Verbindungen **17** und **18** wird ein *cisoides*, viersprossiges leiterartiges Grundgerüst festgestellt, ein *transoides* wird bei Wasserstoff-, *i*Propyl- und *t*Butylsubstitution **19** erhalten. Die *cis*-Orientierung hat eine größere Separierung sterisch anspruchsvoller, zwei oder mehr Sprossen voneinander entfernter Substituenten zur Folge.

Die drei Derivate wurden ausführlich bezüglich ihrer Bindungswinkel und -abständen analysiert, es kann geschlussfolgert werden, dass E-N- und N-Li-Bindungsabstände nicht von der Substitution abhängig sind. Vielmehr hängt der Abstand der Bindung vom Auftreten als Sprossenabstand oder -breite der Leiter ab, letzterer ist dabei ausnahmslos länger. Vielfältige Möglichkeiten zur anderweitigen koordinativen Absättigung der Lithiumatome oder zur Spaltung des Dimers mittels Stickstoffbasen wurden unternommen. Diese blieben aber erfolglos, sodass eine weitere Verlängerung der dreigliedrigen via Umsetzung mit $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ zu einer viergliedrigen Interpnictogenkette nicht möglich war.

Im zweiten Teil des Kapitels wurde zunächst die Synthese der leichtesten, aus drei Elementen bestehenden Interpnictogenkette beschrieben. Ausgehend von $t\text{BuAs}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$ **I** durch Reaktion mit $t\text{Bu}_2\text{PLi}$ wurde $t\text{BuNHAs}t\text{BuP}t\text{Bu}_2$ **20** erhalten, das bei Raumtemperatur ein farbloses Öl ist und einen hohen Siedepunkt aufweist. Die Molekülstruktur im Kristall konnte bestimmt werden, der Reinstoff kristallisiert bei niedrigen Temperaturen.

Um eine Interpnictogenkette aus einem Antimon- und Arsenatom, die an ein zentrales Stickstoffatom gebunden sind, zu realisieren, wurden die primären Amine $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) in THF metalliert. Die dimeren Molekülstrukturen im Kristall von $[t\text{BuENHLi} \cdot 2\text{thf}]_2$ mit $\text{E} = \text{As}$ **21** und Sb **22** kristallisieren isomorph in der Raumgruppe $P2_1/c$ und bestehen aus einem zentralen N_2Li_2 -Cyclus, die Valenzen des Lithiumatoms sind durch zwei Moleküle thf abgesättigt. Das Zielmolekül $t\text{Bu}_2\text{AsNHSb}t\text{Bu}_2$ **23** wurde wiederum durch Salzeliminierungsreaktion von **21** mit $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ erhalten, die Molekülstruktur im Kristall konnte ebenso bestimmt werden. Zudem wurden erstmals Einkristalle des bereits literaturbekannten analogen Diarsazan $(t\text{Bu}_2\text{As})_2\text{NH}$ per Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht.

3.4 Gruppe 13/15-Addukte primärer Arsa- und Stibaamine mit Trielen

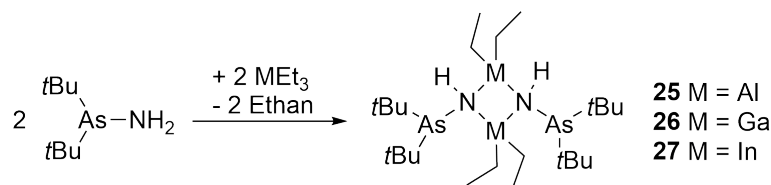
In diesem Kapitel wird das Verhalten der primären Amine $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) gegenüber Gruppe 13-Alkylen bzw. Boranen untersucht. Beide Verbindungsklassen werden in der metallorganischen Gasphasenepitaxie zur Herstellung halbleitender 13/15-Schichten eingesetzt. Dabei kommen sie im Reaktor in der Gasphase bei ca. 50 mbar Wasserstoffdruck und 475–625 °C in Kontakt, wobei eine Zersetzung der Moleküle und das Abscheiden der Halbleiterschichten stattfindet.^[27] Nun folgend werden die Reaktionen der Gruppe 13 und 15-Verbindungen bei niedrigen Temperaturen in Lösung untersucht.

Zum einen entstehen dabei klassische LEWIS-Säure-Base-Addukte, zum anderen wird eine Alkan- oder Wasserstoffeliminierungen beobachtet, die zu viergliedrigen, arsensubstituierten M_2N_2 -Cyclen führt. In der Literatur beschrieben sind dabei schon die Produkte der Umsetzung des antimonsubstituierten Amins $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$ mit Triethylalan und -gallan, wobei die Arsenanaloga hier erstmals untersucht werden.^[98]

3.4.1 Arsensubstituierte N_2M_2 -Cyclen ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)

Wird analog der Vorgehensweise bei den bereits beschriebenen Antimonderivaten bei tiefen Temperaturen $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ in n Pentan gelöst und mit AlEt_3 bzw. InEt_3 versetzt, bildet sich durch Ethaneliminierung $[\text{tBu}_2\text{AsN(H)MEt}_2]_2$ mit $\text{M} = \text{Al}$ (**25**), In (**27**) (Schema 15). Durch Entfernen des Lösungsmittels können diese Produkte als farbloses Pulver erhalten werden.

Die Umsetzung mit GaEt_3 fordert ein anderes Vorgehen: Es sind Temperaturen bis zu 130 °C von Nöten, damit die Reinstoffe $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ und GaEt_3 zu $[\text{tBu}_2\text{AsN(H)GaEt}_2]_2$ (**26**) reagieren. Währenddessen kann die Entstehung von Kristallen beobachtet werden. Das Stibananaloga ist im Vergleich reaktiver, die Reaktion findet bereits bei 85 °C statt.



Schema 15: Untersuchung des Reaktionsverhaltens von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ mit Gruppe 13-Alkylen. Nebst Ethaneliminierung entstehen die arsensubstituierten viergliedrigen M_2N_2 -Cyclen **25–27** als farblose Feststoffe. Die Synthese von Verbindung **25** und **27** erfolgt in n Pentan bei –20 °C, die Synthese von **26** lösungsmittelfrei bei 130 °C.

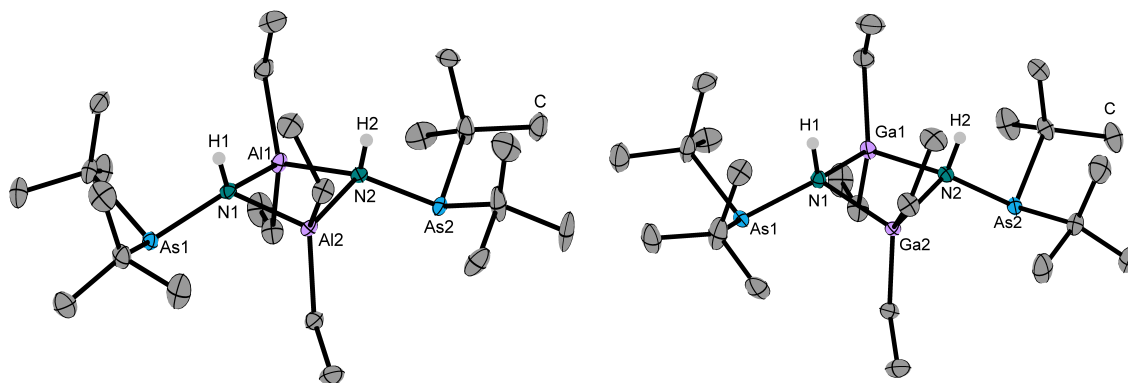


Abbildung 29: Molekülstruktur von Verbindung **25** (links) und **26** (rechts) im Kristall.

Nach dem Umkristallisieren aus Toluol wird die Struktur im Kristall von **25** und **26** erhalten, die Molekülstrukturen sind in Abbildung 29 gezeigt.

Trotz zahlreicher Versuche Kristalle guter Qualität aus verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten, war es nicht möglich einen verwertbaren Datensatz zur Bestimmung der Molekülstruktur der Verbindung **27** im Kristall zu erhalten. Während der Verfeinerung der Röntgenstrukturdaten kann jedoch das bereits bei Verbindung **25** und **26** beobachtete M_2N_2 -Grundgerüst ausgemacht werden. Eine weitere Verfeinerung ist nicht möglich, da alle Substituenten fehlgeordnet sind und diese nicht beschrieben werden können.

Verbindung **25** kristallisiert in Form von farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Als zentrales Motiv ist ein viergliedriger, entlang der Al1-Al2-Achse gefalteter Al_2N_2 -Cyclus zu erkennen, dessen tBu_2As - und Wasserstoffsubstituenten am Stickstoffatom *cis*-orientiert sind. Die Ethylgruppen auf der Unterseite des Vierrings deuten von diesem weg, der Platz unterhalb des Ringes wird von den tBu_2As -Substituenten beansprucht. Oberhalb orientieren sie sich aufgrund des freien Raumes in Richtung des Ringes.

Die Al-N-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 197.2(8) pm nur geringfügig länger als in $[tBu_2SbN(H)AlEt_2]_2$.^[98] Ähnliche Bindungslängen sind auch bei der kleine Substituenten tragenden Verbindung $[Me_2AlNEt_2]_2$, aber auch beim sterisch anspruchsvoll substituierten $[Me_2AlNH(1-Adamantyl)]_2$ zu finden.^[143, 144] Um etwa 5 pm länger sind die As-N Bindungslängen der Verbindung **25** mit durchschnittlich 191.0(2) pm im Vergleich mit dem in der Literatur beschriebenen $(Me_2As)_3N$ sowie den Aminen in Kapitel 3.3.^[145] Diese Elongation der As-N-Bindung kann mit der Vierfachkoordination des Stickstoffatoms erklärt werden.

Die beiden gegenüberliegenden Aluminiumatome kommen sich mit 277.06(7) pm im

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen **25** und **26**.

Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°		
	25 M = Al	26 M = Ga		25 M = Al	26 M = Ga
As1-N1	190.7(1)	189.4(2)	N1-M1-N2	88.28(6)	87.44(7)
As2-N2	191.3(1)	189.1(2)	N2-M2-N1	88.16(6)	87.35(7)
M1-N1	197.7(2)	203.6(2)	M1-N2-M2	89.48(6)	89.48(7)
M1-N2	196.5(2)	204.8(2)	M2-N1-M1	89.02(6)	89.73(7)
M2-N1	197.5(1)	204.5(2)	As1-N1-M1	120.41(7)	122.3(1)
M2-N2	197.1(2)	204.2(2)	As1-N1-M2	122.67(8)	119.55(9)
M1···M2	277.06(7)	287.9(4)	As2-N2-M1	123.25(8)	119.5(1)
N1···N2	274.5(2)	282.3(3)	As2-N2-M2	120.99(7)	122.0(1)

Vergleich zu $(\text{Me}_2\text{AlNEt}_2)_2$ um 2.2 pm näher, auch bei $[\text{Me}_2\text{AlNH}(1\text{-Adamantyl})]_2$ ist die Distanz um 8.9 pm größer.^[143, 144] Der Abstand entspricht aber wiederum dem Wert der analogen Antimonverbindung, gleiches gilt für den intracyclischen Stickstoff-Stickstoff-Abstand.^[98] Ähnlich ist die N···N-Distanz wiederum in $(\text{Me}_2\text{AlNEt}_2)_2$, ein um 6 pm größerer Wert ist bei der erwähnten Adamantylverbindung zu erkennen.^[143, 144] Insgesamt sind im Bezug auf Abstände und Winkel nur minimale Unterschiede zu Verbindung $(\text{Me}_2\text{AlNEt}_2)_2$ zu erkennen. Der Faltungswinkel entlang der Al1-Al2-Achse ist der kleinste der drei ausgewählten Vergleichsverbindungen $[\text{Me}_2\text{AlNH}(1\text{-Adamantyl})]_2$, $(\text{Me}_2\text{AlNEt}_2)_2$ bzw. $[t\text{Bu}_2\text{SbN}(\text{H})\text{AlEt}_2]_2$ und beträgt $155.88(7)^\circ$.

Das Galliumanaloga **26** kristallisiert isomorph zu Verbindung **25** in Form farbloser Blöcke. Auch hier ist ein viergliedriger Ga_2N_2 -Cyclus als Strukturmotiv zu erkennen. Der Faltungswinkel entlang der Ga-Ga-Achse ist im Vergleich zu Verbindung **25** und dem Antimonanaloga $[t\text{Bu}_2\text{SbN}(\text{H})\text{GaEt}_2]_2$ mit 153.55° kleiner.^[98] Die $t\text{Bu}_2\text{As}$ - und Wasserstoffsubstituenten stehen wiederum *cis* zueinander, die Orientierung der Ethylgruppen ist analog zu der Aluminiumverbindung. Die gemittelten Ga-N-Abstände sind mit 204.3(8) pm um 1 pm länger als die des Antimonanaloga, etwas kürzere sind bei $(t\text{BuN}(\text{H})\text{Ga}\text{Pr}_2)_2$ zu beobachten.^[146] Wird der As-N-Abstand betrachtet, so ist dieser bei Verbindung **26** mit durchschnittlich 189.3(4) um 0.7 pm geringfügig kürzer als bei **25** und verhält sich ebenfalls so wie dort beschrieben. Bei anderen Verbindung mit vierfachkoordiniertem Stickstoffatom, gebunden an As und Ga, sind ebenso längere Bindungsabstände zu beobachten.^[147, 148]

Die Ga-Atome in Verbindung **26** kommen sich im Ring um 1.4 pm näher als bei der Sb-substituierten Verbindung. Der Ga···Ga-Abstand von 287.9(4) pm ist wiederum um

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

10.8 pm länger als der zwischen den Aluminiumatomen bei Verbindung **25**, welches mit den größeren VAN DER WAALS-Radien der Atome erklärt werden kann. Der intracyclische N \cdots N-Abstand ist mit 282.3(3) pm etwas größer, dies führt zu kleineren Winkeln um das Ga-Atom im Vergleich zu **25**. Die Winkel am N-Atom sind dabei etwas kleiner als der rechte Winkel.

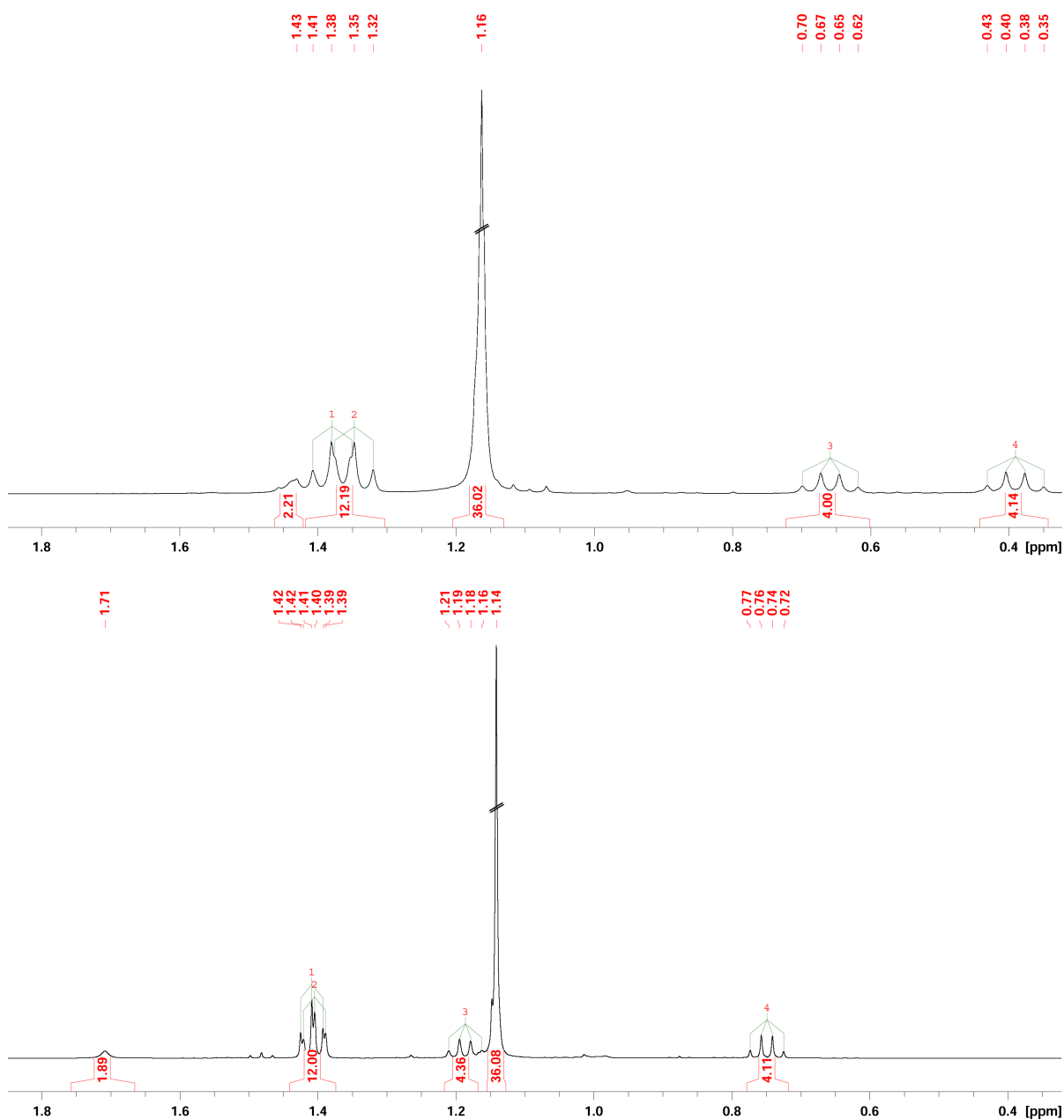
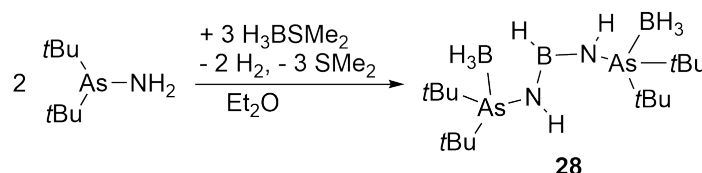


Abbildung 30: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **25** (oben) und **26** (unten). Zu Gunsten besserer Übersicht wurde ein horizontaler Teil des *t*BuAs-Singulets herausgeschnitten.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **25** und **26** sind in Abbildung 30 gezeigt. Die $t\text{Bu}_2\text{As}$ -Gruppen der drei Verbindungen **25-27** verursachen ein Singulett im Bereich von 1.13-1.16 ppm. Das breite Singulett des Aminprotons hat eine chemische Verschiebung von 1.37 ppm bei Verbindung **27**, weiter im Tieffeld befinden sich das der Ga- und Al-Verbindungen (1.71/1.43 ppm). Für die CH_3 -Gruppen der Ethylsubstituenten zeigen sich je zwei sich stark überlagernde Triplets im Bereich von 1.35-1.62 ppm. Sich deutlich voneinander unterscheidende chemische Verschiebungen besitzen die Quartetts der CH_2 -Gruppen der Ethylsubstituenten der jeweiligen Verbindungen, verursacht wird dies durch die auch im Kristall beobachtete unterschiedliche Orientierung der Ethylgruppen. Beide Ethylsignale sind mit steigender Periode der Gruppe 13-Substituenten weiter ins tiefere Feld verschoben. Im LIFDI(+)-Massenspektrum werden für alle drei Verbindungen die Signale des einfach positiv geladenen Molekülions, abzüglich einer Ethylgruppe, detektiert.

3.4.2 Boranaddukte des primären Arsaamins

Im Folgenden wird die Umsetzung von zwei Äquivalenten $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ mit dreien des leichtesten Homologen der Gruppe 13, BH_3 , zu $(t\text{Bu}_2(\text{BH}_3)\text{AsNH})_2\text{BH}$ (**28**) untersucht. Das Boran wird in Form des SMe_2 -Addukts bei 0°C zur Lösung des Arsaamins in Et_2O gegeben. Nach dem Abtrennen eines nicht weiter identifizierbaren, unlöslichen Feststoffes durch Zentrifugieren und Entfernen des Lösungsmittels und SMe_2 im Vakuum werden nach dem Umkristallisieren aus n Pentan farblose Kristalle erhalten, die sich bei längerer Lagerung leicht bräunlich verfärben. Spuren des Edukts $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ können auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht abgetrennt werden und sind in NMR-Experimenten sichtbar.



Schema 16: $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ reagiert mit dem Boranaddukt $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ unter Adduktbildung und Wasserstoffeliminierung zu Verbindung **28**.

Verbindung **28** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die siebengliedrige, heteroatomare Kette ist aus zwei $t\text{Bu}_2(\text{BH}_3)\text{AsNH}$ -Fragmenten aufgebaut, die über eine BH-Einheit verbunden sind. Dargestellt ist die Molekülstruktur im Kristall in Abbildung 31, links. In dieser ist zu erkennen, dass neben Wasserstoffeliminierung und Ausbildung zweier kovalenter B-N-Bindungen eine zweifache LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung am Kettenende zwischen dem Arsenatom und BH_3 erfolgt.

Zur gleichen Zeit wurde in unserer Arbeitsgruppe die analoge Umsetzung mit $t\text{Bu}_2\text{P}$ NH_2 untersucht. Dabei ergibt sich $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{BH}_3$, die Bildung dieses einfachen LEWIS-Säure-Base-Addukts geschieht bei niedrigen Temperaturen von -50°C . Das Phosphoranalogen $(t\text{Bu}_2(\text{BH}_3)\text{PNH})_2\text{BH}$ der Verbindung **28** konnte aus den selben Edukten im Verhältnis 2:3 nach anschließender Erwärmung der Reaktionslösung auf 40°C erhalten werden.^[149, 150] Das schwerere Sb-Homologe ist nicht zugänglich, bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$ mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ oder $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{thf}$ wurde eine Braunfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Dies zeigt Zersetzung an, nach der Aufarbeitung konnte keine eindeutig charakterisierbare Verbindung erhalten werden.

Die durchschnittlichen N-B-Bindungslängen betragen $141.2(5)$ pm in Verbindung **28**,

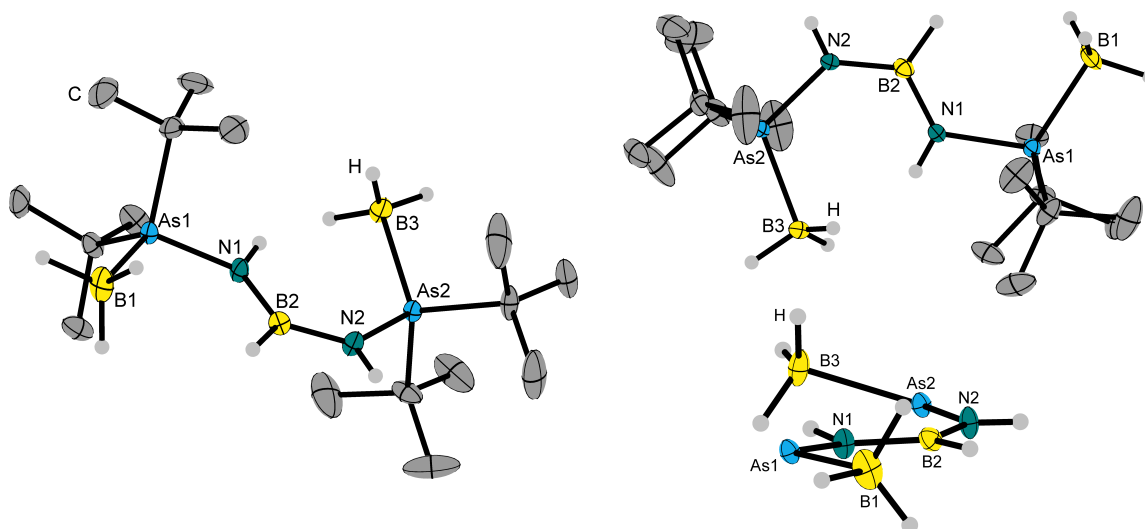


Abbildung 31: Molekülstruktur von Verbindung **28** im Kristall (links). Oben rechts ist die Blickrichtung auf die Heteroatomkette gerichtet, unten rechts entlang der Kette. Die Kohlenstoffatome sind dort zur besseren Übersicht ausgeblendet.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindung **28**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
As1-N1	182.2(2)	N1-As1-B1	114.07(9)
As2-N2	182.4(1)	N2-As2-B3	113.14(8)
As1-B1	204.8(2)	B2-N1-As1	125.6(1)
As2-B3	206.0(2)	B2-N2-As2	129.5(1)
N1-B2	140.9(2)	N1-B2-N2	123.3(2)
N2-B2	141.5(3)		

beim Phosphoranaloga sind diese mit 0.9 pm geringfügig länger. Im Vergleich zu Verbindungen **25** und **26** sind die As-N-Bindungen um 8.7 bzw. 7.0 pm verkürzt. Die B-N-Bindungslängen sind mit 140.9(2) und 141.5(3) pm etwas kürzer als die in Borazin, aber wiederum nur geringfügig länger als die des ebenfalls von BOESE für Me_2NBMe_2 beschriebenen 140.3(1) pm.^[151, 152] Die As-BH₃-Bindungslängen von durchschnittlich 205.4(4) pm entsprechen den Literaturwerten der zwei bekannten Verbindungen mit As-BH₃-Fragmenten.^[153, 154] Kurze H···H-Abstände sind zwischen den Wasserstoffatomen an N1 und B3 zu beobachten. Die Distanz liegt mit 220(3) pm im Bereich, der auch für die H···H-Abstände der Verbindungen **17** bis **19** beschrieben wird.

Der N-B-N-Bindungswinkel liegt mit 123.3(2)° nahe an dem für trigonal planar koordinierte Atome idealen Winkel, wobei die zwei sich nur leicht unterscheidenden B-As-N-

Winkel mit $113.14(8)$ und $114.07(9)^\circ$ etwas kleiner sind. Deutliche Differenzen sind bei den B-N-As-Winkeln festzustellen: Der Größere ist der B2-N2-As2-Winkel und nimmt mit $129.5(1)^\circ$ einen um 4.9° größeren Wert an als der um N1. Des Weiteren ist auffällig, das sich B3 aus der von B1-As1-N1-B2-N2-A2 aufgespannten Ebene herausdreht, dargestellt ist beides in Abbildung 31 auf der rechten Seite.

Es sind bisher keine Heteroatomketten bekannt, die die Elemente B, N und As zwei oder weitere Male enthalten. Eine vergleichbare Verbindung mit B-As-N-Einheit ist von C. JONES beschrieben und beinhaltet das Fragment $[\text{cyclo}-(\text{C}_2\text{N}_2\text{B})\text{AsNSi}]$.^[155] Neben sieben von J. KONU *et al.* synthetisierten AsN_2B -Cyclen^[121, 156, 157] sind zwei offenkettige N-boryl-substituierte Aminoarsendichloride bekannt.^[158, 159]

Die ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigt je Boratom breite Signale, die BH-Gruppe verursacht ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 32.4 ppm und eine $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von ca. 92 Hz, welches nahezu mit der Verschiebung von Borazin (30.1 ppm) übereinstimmt.^[160] Zwei sich überlagernde Quartetts der unterschiedlichen BH_3 -Gruppen sind bei -37.3 und -38.2 ppm mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstanten von ca. 92-93 Hz zu beobachten, sämtliche Signale sind auch beim Phosphoranaloga mit ähnlichen Verschiebungen zu finden. Im wasserstoffentkoppelten Spektrum sind, wie erwartet, die entsprechenden Singulets zu den beschriebenen Signalen zu erkennen.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei 320 K Koaleszens der zwei $t\text{Bu}_2\text{As}$ -Signale festzustel-

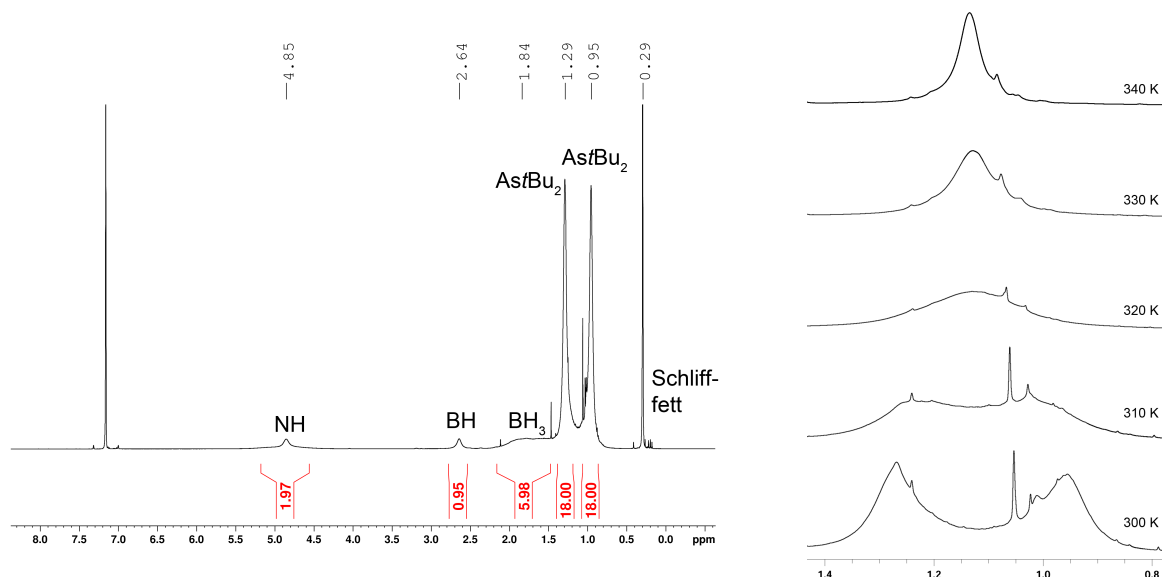


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **28** (links) und Ausschnitt des VT-NMR-Spektrums (rechts). Spuren von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ sind in beiden Spektren neben Verbindung **28** zu sehen.

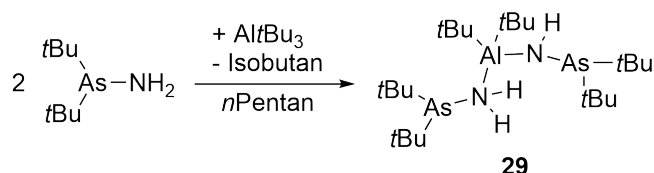
len, deren Singulett bei Raumtemperatur eine Verschiebung von 0.95 und 1.29 ppm aufweisen, siehe dazu Abbildung 32. Beim Phosphoranaloga wird die Koaleszenz bei einer um 30 K höheren Temperatur beobachtet. Zwei nahe beieinanderliegende, breite Singulett bei 1.63 und 1.71 ppm sind im ^1H - $\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zu sehen, für die im gekoppelten ^1H -NMR-Experiment nur ein Bereich von 1.48-2.16 angegeben werden kann. Bei 2.64 ppm liegt ein breites Singulett der BH-Gruppe, noch weiter im tiefen Feld bei 4.85 ppm ist das der Aminprotonen zu beobachten.

Mittels APCI(+)-Massenspektrometrie werden positiv geladene Molekülionen detektiert, die ein B_2H_5 -Fragment bzw. B_2H_6 - und C_4H_9 -Fragmente abgespalten haben und Intensitäten von 100 bzw. 23% besitzen. Im IR-Spektrum wird eine N-H-Bande bei Wellenzahlen von 3341 cm^{-1} beobachtet. Die B-H-Bande der BH_3 -Gruppe befindet sich bei 2866 bzw. 1209 cm^{-1} , die der BH-Gruppe bei 2353 cm^{-1} . Allesamt befinden sich in Übereinstimmung mit den Literaturwerten.^[149, 150, 161]

3.4.3 Umsetzungen primärer Arsa- und Stibaamine mit *t*butylsubstituierten Trielen

Bisher wurden Reaktionen der primären Amine $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) mit Triethyltrienen beschrieben, dabei kam es bei gleichzeitiger Ethaneliminierung ausschließlich zur Bildung von M_2N_2 -Cyclen. Hieran anschließend wird durch per-*t*Butylsubstitution an Alanen und Gallanen der sterische Anspruch der Gruppe 13-Verbindungen erhöht und das Reaktionsprodukt der Umsetzungen mit $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2$ untersucht. Folgende Möglichkeiten der Produktbildung sind dabei gegeben: Isobutaneliminierung, Ausbildung einer M-N-Bindung und/oder Bildung eines Cyclus' sowie einfache LEWIS-Säure-Base Adduktbildung.

Bei der Reaktion des Arsans mit $\text{Al}t\text{Bu}_3$ wird $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_2\text{NHAs}t\text{Bu}_2$ (**29**) als Produkt erhalten. Zwei Äquivalente Aminoarsan werden benötigt, Eines bildet formal eine kovalente Al-N-Bindung unter Isobutaneliminierung aus, das Zweite koordiniert als LEWIS-Base an das Aluminiumatom, dargestellt ist dies in Schema 17. Im Arbeitskreis VON HÄNISCH wurde die analoge heteroatomare Kette ebenfalls bei der Umsetzung des Aminophosphans $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ mit $\text{Al}t\text{Bu}_3$ vorgefunden. Bei dem Reaktionsprodukt handelt es sich aber um ein Aminophosphan/Iminophosphoranhybrid, das neben einer $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{N}(\text{H})-$ eine $t\text{Bu}_2(\text{H})\text{P}=\text{NH}$ -Einheit mit einem P^{V} -Atom aufweist.^[149, 150] Eine solche Tautomerisierung wird im Falle des Aminoarsans nicht beobachtet.



Schema 17: Verbindung **29** wird unter Isobutaneliminierung aus der Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ und $t\text{Bu}_3\text{Al}$ erhalten.

Verbindung **29** kristallisiert in Form von farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle, die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 33 (links) gezeigt. Sie besteht aus einer fünfgliedrigen heteroatomaren Kette, die als zwei durch das Aluminiumatom verbrückte As-N-Einheiten beschrieben werden kann. Die Bindungslänge des Addukts N1-Al1 ist mit 194.7(3) pm wie erwartet um 3.1 länger als die der kovalenten Bindung mit Al1-N2 191.6(3) pm. In der Literatur findet man selbigen effekt deutlich ausgeprägter in dem von HUANG beschrieben $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{Al}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NH}_2t\text{Bu})]$ -Fragment, dabei ist die formale Adduktbindung mit 198.4

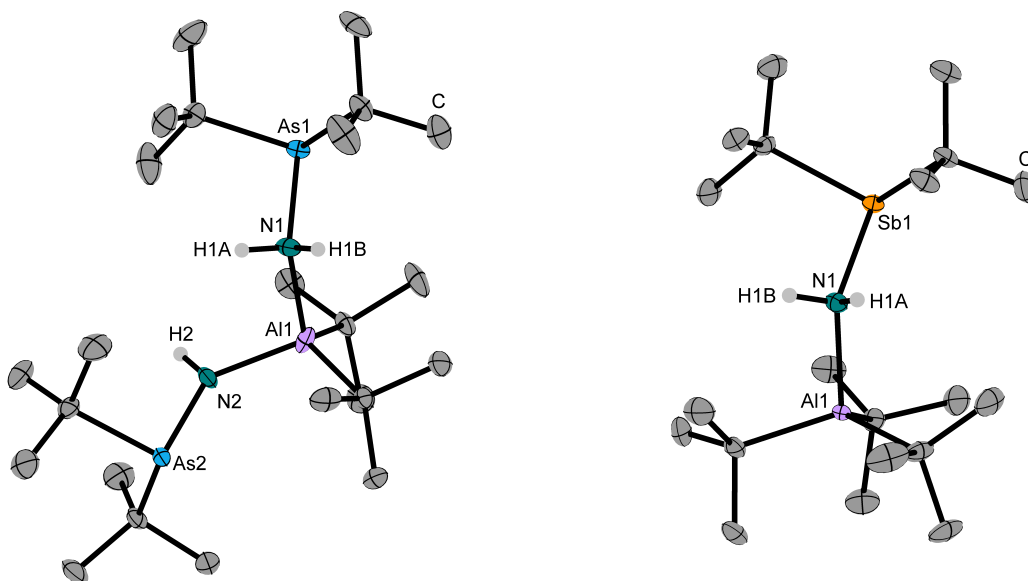


Abbildung 33: Molekülstruktur von Verbindung **29** (links) und **30** (rechts) im Kristall.

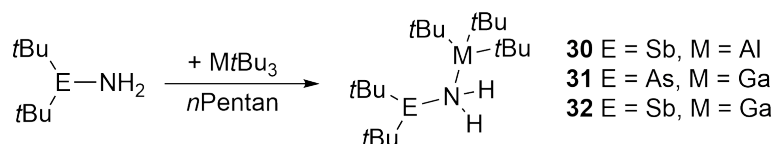
um 16 pm länger als die formale kovalenten Bindung (durchschnittlich 182.4 pm).^[162] Ein Beispiel, bei dem keine Differenz in den Bindungslängen vorliegt, hat UHL mit $[t\text{Bu}_2\text{AlNHNH}_2]_2$ beschrieben.^[163] Die As-N-Abstände in Verbindung **25** sind um 2.4 pm länger als in **29**, kürzere wurden jedoch bereits bei Verbindungen **23** und **24** beobachtet. Größer als der für trigonal planar umgebene Atome ideale Winkel von 120° sind beide

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel $^\circ$ von Verbindungen **29** und **30**.

Bindungslängen /pm			Bindungswinkel $^\circ$		
	29 (E = As)	30 (E = Sb)		29 (E = As)	30 (E = Sb)
E1-N1	189.7(2)	214.2(4)	N1-Al1-N2	102.8(1)	
E2-N2	187.5(2)		E1-N1-Al1	130.3(1)	129.7(2)
Al1-N1	194.7(3)	203.3(4)	As2-N2-Al1	129.8(1)	
Al1-N2	191.6(3)				
E1-C1	201.3(3)	220.7(5)			
E1-C5	202.4(3)	219.8(5)			
E2-C17	201.1(3)				
E2-C21	202.1(3)				
Al1-C9	201.1(3)	202.7(5)			
Al1-C13	200.6(3)	203.4(5)			
Al1-C17		202.6(5)			

As-N-Al-Winkel mit 129.8(1)/130.3(1)°. Möglich wird dadurch ein mit 102.8(1)° deutlich spitzer N1-Al1-N2-Winkel, der durch zwei sterisch anspruchsvolle *t*Butylsubstituenten an Al1 erzwungen wird.

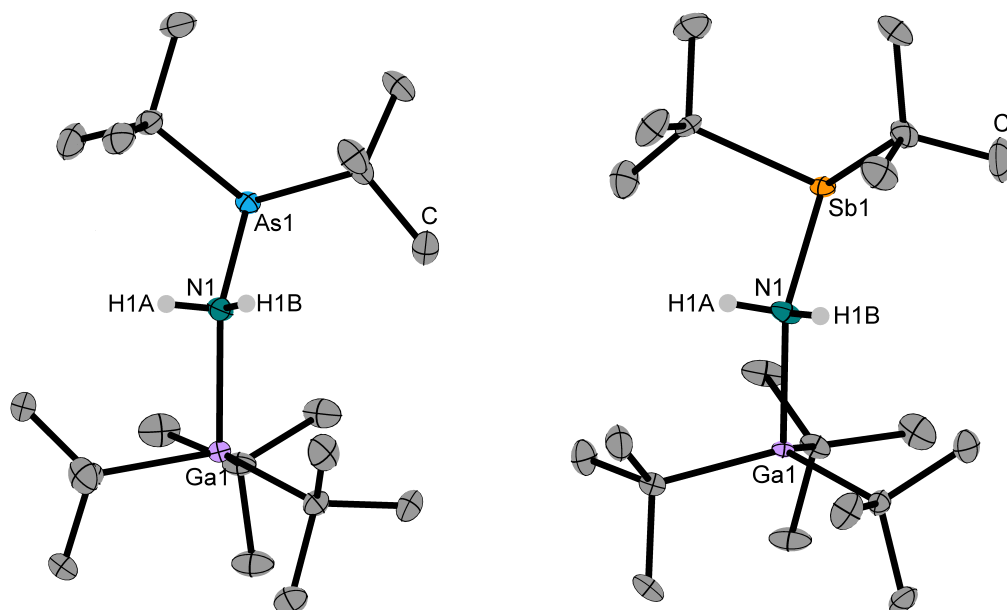
Die Umsetzung von $\text{Al}t\text{Bu}_3$ mit dem schwereren Homologen Antimon ergibt $t\text{Bu}_2\text{SbN}(\text{H}_2\text{Al}t\text{Bu}_3)$ (**30**), das Reaktionsprodukt unterscheidet sich deutlich von dem der Arsenverbindung. Es wird keine Isobutaneliminierung beobachtet, allein das Stickstoffatom koordiniert an das Aluminiumatom, dabei findet eine klassische Gruppe 13/15-Adduktbildung statt. Die gleiche Reaktivität ist bei den Umsetzungen der primären Arsa- bzw. Stibaamine mit $\text{Ga}t\text{Bu}_3$ zu beobachten, es wird auf diesem Weg $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2\text{Ga}t\text{Bu}_3$ mit $\text{E} = \text{As}$ (**31**), Sb (**32**) erhalten. Für die Darstellung dieser Reaktion siehe Schema 18. Ähnliches Reaktionsverhalten wird ebenfalls beim leichteren Homologen $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ entdeckt, wobei eine N-Ga-Adduktbildung und keine Isobutaneliminierung vorgefunden wird. In diesem Produkt liegt der Ligand als Iminophosphoran vor. Diese Tautomerisierung ist typisch für die hiesige Verbindungsklasse.^[149, 150]



Schema 18: Darstellung der Synthese von Verbindungen **30**, **31** und **32**, ausgehend von primären Aminen und *per-t*butylsubstituierten Trielen.

Verbindung **30** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form von farblosen Blöcken. Das zentrale Atom der dreigliedrigen heteroatomaren Kette ist ein zweifach wasserstoffs substituiertes Stickstoffatom, das eine kovalente Bindung zum zweifach *t*butylsubstituierten Antimonatom besitzt. Die Bindungslänge beträgt 214.2(4) pm und ist damit im Vergleich zu $[t\text{Bu}_2\text{SbN}(\text{H})\text{AlEt}_2]$ um 4.7 pm länger. Dies ist die einzig bekannte Sb-N-Al-Fragment beinhaltende Verbindung, das Stickstoffatom bindet dabei an zwei Aluminiumatome.^[98] Die Al-N-Bindungslänge von 203.3(4) pm ist in **30** deutlich größer als in Verbindung **29**. Sie liegt aber im Mittel der Längen bekannter Al-N-Koordinationsverbindungen. Am ähnlichsten ist der Al-N-Bindungsabstand mit 203.2(1) pm in der Adamantanaminoverbindung $\text{AlMe}_3(\text{H}_2\text{NAd})$. Das trifft auch für die Al-C-Abstände zu, die vergleichbar mit bekannten $\text{Al}t\text{Bu}_3$ -Verbindungen sind.^[164–166] Der Sb-N-Al-Bindungswinkel (129.7(2)°) unterscheidet sich nicht von den As-N-Al-Winkeln der Verbindung **29**.

In der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert Verbindung **31** in Form von farblosen Blöcken. Die Molekülstruktur im

Abbildung 34: Molekülstruktur von Verbindung **31** (links) und **32** (rechts) im Kristall.

Kristall ist wie die der Verbindung **30** aufgebaut, diese sind allerdings nicht isotyp. Die As-N-Bindungslänge ist mit 193.65(9) pm wiederum länger als bei den Verbindungen **25** und **29**. Die in der Literatur von UHL beschriebenen Ga-N-Bindungsabstände in $t\text{Bu}_3\text{GaNH}_2\text{NHPH}$ und $i\text{Pr}_3\text{GaNH}_2\text{NHPH}$ sind ähnlich zu dem in Verbindung **31** (218.23(8) pm) auftauchenden Abstand.^[165, 167] Der Heteroatomwinkel As-N-M ist mit $133.65(5)^\circ$ deutlich größer als der von Verbindungen **29** und **30** und ebenfalls im Vergleich zum größten literaturbekannten Wert von 127.54° in Verbindung $\text{Ph}_2\text{AsN}(\text{GaCl}_3)=\text{S}=\text{N TMS}$ aufgeweitet.^[168]

Isomorph zu Verbindung **30** kristallisiert **32** in Form von farblosen Blöcken. Der Aufbau der Molekülstruktur ist identisch mit dem von Verbindungen **30** und **31**. Die Sb-N-Bindungslänge beträgt in Verbindung **32** 212.6(5), die Ga-N-Bindungslänge 214.0(5) pm. Beide Interheteroatomabstände sind im Vergleich zu den erwähnten 13/15-Verbindungen **30** und **31** um 1.6 bzw. 4.2 pm verkürzt. Der Sb-N-Ga-Winkel ist dafür mit $132.7(3)^\circ$ der ausgeprägteste der hier vorgestellten Verbindungen und gleichzeitig der Größte in der Literatur bekannte.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Singuletts der *t*Butylgruppen der Verbindungen **30-32** mit 0.91-0.98 ppm im Vergleich zum Edukt $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ deutlich hochfeldverschoben, die Aminprotonen verursachen breite Singuletts im Bereich von 1.10-1.45 ppm. Die Signale der *t*Butylgruppen der Triele sind mit 1.36 für das Alan **30** bzw. 1.40 und 1.41 ppm für die Gallane **31** bzw. **32** um 0.20 bzw. 0.26/0.27 ppm bezüglich ihrer unkoordinierten

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von Verbindungen **31** und **32**.

Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°		
	31 (E = As)	32 (E = Sb)		31 (E = As)	32 (E = Sb)
E1-N1	193.65(9)	212.6(5)	E1-N1-Ga1	133.65(5)	132.7(3)
E1-C1	202.5(1)	222.9(6)			
E1-C5	200.6(1)	219.0(6)			
Ga1-N1	218.23(8)	214.0(5)			
Ga1-C9	204.0(1)	202.5(6)			
Ga1-C13	204.5(1)	204.3(6)			
Ga1-C17	202.5(1)	204.1(6)			

Form tieffeldverschoben. Im Falle der Galliumverbindungen ist das der höchste bekannte Tieffeldshift für Verbindungen mit einem $t\text{Bu}_3\text{GaN}$ -Fragment, die literaturbekannten chemischen Verschiebungen reichen von 1.17-1.31 ppm.^[165, 169–171] Die Verschiebung des Alans befindet sich dagegen mittig im Bereich, der für literaturbekannte Verbindungen beschrieben ist (1.15-1.47 ppm).^[165, 171–176] Für das kovalent und koordinativ Al-N-bindende Molekül **29** befindet sich der Shift der Protonen der $t\text{Bu}_2\text{Al}$ -Gruppe mit 1.43 ppm am oberen Ende der Skala der gerade diskutierten Verbindungen. Die Singulets der $t\text{Bu}_2\text{As}$ - und NH/NH_2 -Gruppe sind hingegen deutlich zum tieferen Feld verschoben. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller vier Verbindungen ähneln sich sehr, die deutlichsten Unterschiede sind bei dem sehr breiten Signal der quartären Kohlenstoffsubstituenten am Al- (16.6; 17.4 ppm) und Ga-Atom (24.2; 25.2 ppm) zu beobachten. Es gelang hier die eindeutige Identifizierung der quartären Kohlenstoffatome, welches des Öfteren schwer zu bewerkstelligen ist.^[165]

3.4.4 Zusammenfassung des Kapitels

Die Reaktion der primären Amine $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) mit Trielen ergab unterschiedliche Produkte, die sich in drei Klassen einordnen lassen.

Zum einen ist es die Klasse der wasserstoff- und $t\text{Bu}_2\text{E}$ -substituierten N_2M_2 -Cyclen ($\text{M} = \text{Al}$ **25**, Ga **26**, In **27**), die bei der Umsetzung mit MEt_3 unter Ethaneliminierung erhalten wurden. Verbindung **26** entstand aus den Edukten bei 130°C ohne Lösungsmittel, in n Pentan bei tieferen Temperaturen wurden Verbindung **25** und **27** erhalten. Sämtliche Molekülstrukturen im Kristall bis auf die der Indiumverbindung konnten bestimmt werden. Weitere Antimonderivate wurden bereits zuvor von VON HÄNISCH *et al.* beschrieben.

Ein Vertreter der zweiten Verbindungsklasse ist $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_2\text{NHAs}t\text{Bu}_2$ **29**. Die Verbindung besteht aus einer fünfgliedrigen Kette der Atome Al, As und N. Sie weist formal sowohl eine kovalente als auch eine koordinative N-Al-Bindung auf, zudem wird während der Reaktion Isobutan eliminiert. Das Phosphoranalogon ist ebenso bekannt. Ebenfalls zur Gruppe der Kettenverbindungen zählt die Verbindung $(t\text{Bu}_2(\text{BH}_3)\text{AsNH})_2\text{BH}$ **28**. Sie ist die erste und gleichzeitig längste Heteroatomkette, die die Elemente B, N und As zwei oder weitere Male enthält. Das BH-Fragment bindet kovalent an zwei Stickstoffatome, bei der Ausbildung der Bindung werden zwei Moleküle Wasserstoff eliminiert. Endständig befinden sich je ein LEWIS-Säure-Base-Addukt, das zwischen dem Arsenatom und Boran ausgebildet wird. Die Synthese des Antimonanalogons ist nicht möglich, die des Phosphor ist hingegen bereits beschrieben.

Klassische LEWIS-Säure-Base-Addukte der Art $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2\text{M}t\text{Bu}_3$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) sind bei Verbindungen **30** bis **32** zu finden, sie gehören damit zur dritten Verbindungsklasse. Die in der Literatur beschriebene Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ mit $\text{Ga}t\text{Bu}_3$ liefert ebenfalls das analoge Produkt.

3.5 Binäre Gruppe 15-Einquellenpräkursoren der Elemente N, As und Sb für die MOVPE

Ausgewählte Interpnictogenverbindungen werden im Folgenden auf ihre Eignung als neuartige binäre Gruppe 15-Einquellenpräkursoren (*engl.* single source precursors, SSP) für die metallorganische Gasphasenepitaxie (*engl.* metall organic vapour phase epitaxy, MOVPE) untersucht. Dabei werden zuerst die Anforderungen an MOVPE-Präkursoren definiert, anhand derer dann die neuartigen Verbindungen gemessen werden.

Es werden Arsa- und Stibaamine ausgewählt, die neben den geforderten chemischen auch die physikalischen Eigenschaften für MOVPE-Präkursoren besitzen. Da die Synthese dieser Amine bisher nur in Forschungsansatzgröße erfolgte, findet ein Hochskalieren in den zweistelligen Grammbereich statt. Dabei liegt neben der Optimierung der Synthesebedingungen der Fokus auf dem Erzielen höchstmöglicher Reinheit.

Anschließend werden die Präkursoren an unsere Kooperationspartner innerhalb des Graduiertenkollegs 1782 an der Philipps-Universität Marburg Eduard Sterzer, Wolfgang Stolz und Kerstin Volz übergeben, die 13/15-Halbleiterschichten¹⁰ mittels MOVPE herstellen und die Eigenschaften derer bestimmen. Im Weiteren werden hier erstmals beschriebene Verbindungen auf ihre Eignung als Präkursoren eingeordnet.

3.5.1 Anforderungen an Präkursoren

In der Literatur werden benötigte Anforderungen an MOVPE-Präkursoren formuliert. Mit der Auswahl eines Moleküls werden folgende vor allem chemische, aber auch physikalische Eigenschaften determiniert, die nur durch grundlegende Änderungen im Aufbau des Moleküls oder durch Austausch von einzelnen Substituenten geändert werden können.^[31, 177, 178]

Dazu zählt die Reaktivität des Moleküls, die ausreichend sein muss, damit sich das Molekül über der auf einige hundert Grad Celsius geheizten Substratoberfläche unter MOVPE-Bedingungen zersetzt. Wenn hochreaktive Verbindungen bereits vorher im Reaktor zerlegen, wird neben einem erhöhten Verbrauch des Präkursors auch eine Partikelbildung beobachtet, die die Halbleiterschicht verunreinigt. Ist der Präkursor zu reaktiv, kann es im Extremfall bereits zu einer Verstopfung der Leitungen zwischen Bubbler und Reaktor kommen. Bei stabileren Molekülen gestaltet sich Epitaxie bei niedrigeren Temperaturen schwierig. Die bei der Epitaxie geforderte Reaktivität steht meist im Kontrast

¹⁰ In der Physik und Halbleiterindustrie ist die Notation 'III-V-Halbleiter' anstatt '13/15-Halbleiter' üblich, in dieser Arbeit erfolgt die Benennung der Gruppe jedoch konsequent nach IUPAC.^[13]

zu der bei der Synthese, Aufreinigung und Lagerung benötigten Stabilität der Präkursoren, es findet immer ein Balanceakt zwischen diesen beiden Aspekten statt. Des Weiteren ist die Volatilität einer Verbindung maßgeblich. Sie wird bei Flüssigkeiten durch intermolekulare Kräfte wie VAN DER WAALS-Interaktionen, Wasserstoffbrücken oder, bei aromatischen Verbindungen, durch π -Stacking bestimmt. In der MOVPE-Epitaxie sollte der Präkursor weit unter der Zersetzungstemperatur flüssig vorliegen, da durch das Durchleiten von Gas ein mit Präkursor gesättigter Strom leicht erzeugt werden kann. Es existieren aber auch Ausnahmen: Eine weit verbreitete Feststoffquelle ist InMe_3 , die einen Schmelzpunkt von 88°C besitzt.^[10]

Sorge zu Tragen ist der Toxizität der eingesetzten Präkursoren, die beim Einsatz arsenhaltiger Verbindungen nicht gänzlich zu verhindern ist. Fortschritte sind aber auch auf diesem Gebiet möglich, so wurde bereits 1997 begonnen, den gasförmigen Präkursor AsH_3 durch flüssiges $t\text{BuAsH}_2$ zu ersetzen, um den Umgang und die Lagerung zu vereinfachen.^[22, 24, 25]

Die im Folgenden aufgelisteten Anforderungen an Präkursoren sind nur indirekt vom Moleküldesign abhängig. Sehr hohe Reinheitsanforderungen von 7-9 N werden an Präkursoren gestellt, damit u. a. eine ungewollte Dotierung der Halbleiterschicht durch Verunreinigungen mit Fremdelementen ausgeschlossen werden kann. Zur Aufreinigung ist häufig die fraktionierte Destillation die Methode der Wahl. Dabei spielen wiederum indirekte Eigenschaften des Moleküls eine Rolle, wie ein etwaiger geringer Siedepunktunterschied von bei der Synthese entstehenden Nebenprodukten, die eine Abtrennung des Hauptprodukts schwierig gestalten. Zudem muss die Zersetzung oder gar Reaktivität der Verbindung unter Destillationsbedingungen, wie z. B. Kondensationreaktionen unter Abspaltung kleiner Moleküle berücksichtigt werden. Die Abtrennung von bei Salzeliminierungsreaktionen entstehenden Feststoffen soll ohne Filtrationsschritt vonstatten gehen, da dieser Schritt den kontinuierlichen Betrieb der Synthese in einem Synthesereaktor verhindert.

Nötig ist auch die Synthese in großen Quantitäten, die möglichst atomökonomisch über wenige Synthesestufen realisiert werden sollte. Für erste Tests des Präkursors liegt die geforderte Menge im mittleren zweistelligen Grammbereich, damit im Anschluss eine gute Aufreinigung gewährleistet werden kann. Diese Menge sollte möglichst in einer einzelnen Charge erhalten werden, damit vermeintliche Verbesserungen, die durch Abwandlungen der Synthese in den jeweiligen Chargen erzielt werden, auch im Produkt überprüft und der Charge zugeordnet werden können. Bereits das Skalieren der Synthese in Größenordnungen von einem Mol sollte im Chemielabor von statten gehen, darüber

hinaus sollte die Adaptierbarkeit hin zu großen Skalen als darauffolgender Schritt ebenfalls ohne größere Probleme erfolgen können. Weiterhin ist, neben möglichst geringen Kosten, der schonende Umgang mit der Umwelt zu beachten.

3.5.2 Di-*t*butylaminoarsan (33) als Präkursor für halbleitende $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Schichten

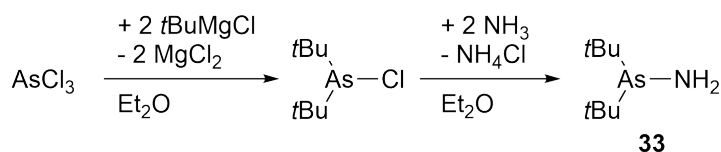
In Lasern oder Mehrfachsolarzellen (*engl.* multi-junction solar cells) werden halbleitende GaAs-Schichten eingesetzt. Damit diese eine geeignete Bandlücke sowie Gitterkonstante aufweisen, werden bei der Epitaxie Anteile von wenigen Prozent Stickstoff auf den Gitterplätzen des Arsens, kurz $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$, $x = 0.01-0.05$ oder auch ein Anteil an Indiumatomen auf den Plätzen der Galliumatome $(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$, $y = 0.01-0.08$ eingebaut. Als Stickstoff-Präkursor für diese als verdünnte Nitride bezeichneten Schichten dient üblicherweise 1,1-Dimethylhydrazin (UDMHy), welches aufgrund des Einsatzes als Raketentreibstoff kommerziell weit verbreitet und in großen Mengen verfügbar ist.^[179] Die Abscheidung der halbleitenden Schicht finden bei Temperaturen von 550 °C statt, wobei es zur 50%igen Zerlegung des recht unreaktiven Moleküls UDMHy kommt.^[180] Zudem findet gleichzeitig Kohlenstoffeinbau in die halbleitende Schicht statt, der die Effizienz der Bauteile meist ungewollt beeinträchtigt. Dieser Kohlenstoff stammt aus den eingesetzten Präkursoren Et_3Ga (TEGa^{11}), besonders aber von UDMHy, das starke C-N-Bindungen und zudem den kleinen kohlenstoffhaltigen Substituenten Methyl aufweist. Des Weiteren ist die geringe Effizienz des Stickstoffeinbaus bei der Abscheidung ein Problem, da meist Distickstoff als Zerlegungsprodukt entsteht. Der Zerfallsweg wurde von der Gruppe TONNER mittels DFT-Methoden berechnet.^[27]

Anhand der im vorangegangenen Kapitel 3.5.1 definierten Anforderungen an einen neuen Stickstoff-Präkursor wurden literaturbekannte Moleküle ausgesucht sowie auch neuartige Verbindungen auf dem Papier erdacht, die keine N-C-Bindungen beinhalten. Substituenten wie *t*Butyl sind dabei erwünscht, da sie sich bereits bei der Substitution von Arsan mit $t\text{BuAsH}_2$ (TBA) als gute Restgruppe erwiesen haben. Zum einen verursacht die *t*Bu-Gruppe einen geringeren Kohlenstoffeinbau, zum anderen findet eine Zerlegung des Präkursormoleküls im Vergleich zum Arsan bei niedrigen Temperaturen statt. Von einer geringeren Toxizität ist ebenfalls auszugehen, da *t*Bu-substituierte Moleküle meist flüssig sind und daher im Falle einer Exposition bei weitem nicht so leicht eingeatmet werden wie austretende Gase. Die Bindungsstärke zwischen dem quartären

¹¹ Zur näheren Erläuterung dieser Schreibweise siehe [23], Seite 152.

Kohlenstoffatom des *t*Butylsubstituenten und dem Heteroatom (hier: As) ist geringer im Vergleich zu Methyl- bzw. Ethylsubstituenten, das ermöglicht die Bindungsspaltung bereits bei niedrigeren Wachstumstemperaturen. Zudem zeigen quantenchemische Berechnungen der Gruppe TONNER, dass der *t*Butylsubstituent sehr wenig Kohlenstoff einbaut. Grund dafür ist die β -Wasserstoffeliminierung und die daraus resultierende Abspaltung von ausschließlich großen kohlenstoffhaltigen Fragmenten wie Isobuten.^[23, 181–183]

Allein dass ein N-Präkursor, abgesehen von C und H, nicht zwingend aus N, sondern ebenfalls aus anderen abzuscheidenden Elementen bestehen kann, macht es möglich, das Molekül zu designen, dass ausschließlich N-H-Bindungen, aber auch *t*Butylgruppen beinhaltet. Literaturrecherche brachte das bisher wenig beachtete primäre Di-*t*butylaminoarsan $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (DTBAA) (**33**) zu Tage. Die Synthese, dargestellt in Schema 19, ist in einer preliminary communication von SCHERER und JANSSEN 1969 kurz beschrieben worden, eine weitere Charakterisierung fand bis auf den Siedepunkt nicht statt.^[131] Das in der erste Stufe synthetisierte $t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ wurde von TZSCHACH und DEYLIG vier Jahre zuvor beschrieben.^[184]



Schema 19: Die Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ geschieht ausgehend von AsCl_3 unter Umsetzung mit dem *t*Bu-GRIGNARD-Reagenz, darauf folgt Ammoniakgaseinleitung.

Das *t*butylsubstituierte binäre Gruppe 15-Molekül **33** erfüllt viele der gestellten Anforderungen. Zunächst wurde das Produkt anhand der beschriebenen Synthese reproduziert, anschließend fanden das herausfordernde Upscaling und die Optimierung der Reaktionsbedingungen statt. Zu Beginn geschah dies in einem 2 L-Kolben, wobei Quantitäten von 20-25 g in aufgereinigter Form erhalten werden konnte. Durch die Anschaffung eines 4 L-Glasreaktors konnte die Ansatzgröße verdoppelt werden, sodass derzeit die Synthese von 51.04 g des aufgereinigten Arsaamins in einer Charge mit guten Ausbeuten möglich ist. Näheres ist im Experimentellen Teil 6.6.1 beschrieben. Bei der fraktionierten Destillation im statischen Vakuum (48 °C, 4.0 mbar) wird Kondensation zu $(t\text{Bu}_2\text{As})_2\text{NH}$ unter Ammoniakabspaltung beobachtet. Leicht vermieden werden kann diese aber bei der Synthese und Aufreinigung größerer Substanzmengen unter Vermeidung hoher Temperaturen. Durch die verbesserter Reinheit des Präkursors konnte außerdem die festgestellte Kondensationsneigung bei der Lagerung im Bubbler nochmals minimiert werden. Eine

logische Erklärung für den Zusammenhang zwischen Reinheit und Stabilität, wie etwa ein autokatalysierter Zerfallsweg des Amins, gibt es bisher nicht.

Detaillierte Ergebnisse zu den produzierten halbleitenden Schichten können der bald erscheinenden Dissertation von Eduard Sterzer oder der aufgeführten Literatur entnommen werden. Kurz zusammengefasst ergibt sich, dass DTBAA um den Faktor 10-20 effizienter im Bezug auf den N-Einbau in $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Schichten ist als UDMHy. Die Abscheidung dieser Schichten ist zudem unter vollständigem Verzicht auf den Arsenpräkursor TBA möglich, DTBAA kann gleichzeitig als As-Quelle dienen. Für die auf diese Weise hergestellten 13/15-Halbleiter werden gute strukturelle und optoelektronische Eigenschaften erhalten.^[27]

Bei quaternären $(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Schichten ist bekannt, dass der N-Einbau unter Verwendung von UDMHy als N-Präkursor bei gleichzeitigem In-Einbau exponentiell sinkt.^[185] Wird aber DTBAA benutzt, ist ein gegenläufiger Trend zu erkennen: Der N-Einbau steigt bei gleichzeitig höherem In-Einbau. Hier ist eine Effizienzsteigerung um das 40-80-fache im Vergleich zu UDMHy auszumachen.^[10]

Vergleicht man die Ergebnisse mit den Anforderungen, gelten diese bezüglich Reaktivität und Labilität als erfüllt. Darüber hinaus ist der Präkursor stabil genug, um hergestellt zu werden und die Aufreinigung mit guten Ausbeuten zu ermöglichen. Die Zersetzung findet unter den wünschenswerten Bedingungen von 475-625 °C und 50 mbar H_2 im MOVPE-Reaktor statt. Die Synthese im Labor ist aufwendig, das Upscaling funktioniert jedoch bis in den 4 L-Maßstab. Optimierungspotential ist beim Filtrationsschritt vorhanden, bei dem die ausfallenden Salze von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Im kontinuierlichen Betrieb eines Reaktors sammeln sich diese Salze auf dem Frittenboden an und müssen durch das Öffnen der Anlage entfernt werden. Für den Betrieb einer Industrieanlage ist das Öffnen nicht erwünscht, da so Verunreinigungen in den Reaktor gelangen können. Das Entfernen der Salze muss auf einem anderen Weg geschehen. Die Destillation des Produkts aus dem Reaktionsrückstand ist eine Möglichkeit. Die zurückbleibenden Salze können mit Isopar aufgeschlämmt werden und durch Abpumpen aus dem geschlossenen Reaktionsgefäß entfernt werden.

Ein Nachteil für die Epitaxie ist der um den Faktor hundert geringere Dampfdruck des DTBAAs im Vergleich zu UDMHy. Dieser Nachteil liegt in der Natur des Präkursormoleküls, kann aber zumindest durch den erhöhten Gasfluss, der durch die Benutzung zweier Bubbler DTBAA bewerkstelligt wird, gemindert werden. Bezüglich der Toxizität fanden bisher keine Untersuchungen statt. Um aber dennoch bei den Forschungsexperimenten keine Risiken einzugehen, sollte von einer Toxizität ähnlich der des TBA ausgegangen

werden. Eine geringere Toxizität könnte aufgrund der vermeintlichen Tatsache vorliegen, die besagt, dass die Toxizität mit abnehmender Zahl an As-H-Bindungen ebenso niedriger wird.^[23]

(GaIn)(NAs)-Schichten wurden unter Benutzung verschiedene Chargen des Präkursors DTBAA **33** abgeschieden. Um die Qualität der Schicht und dadurch indirekt auch die der Chargen zu beurteilen, werden diese Schichten anschließend per Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) untersucht. Damit wird die Anzahl ausgewählter Elemente pro cm^3 in der abgeschiedenen Schicht bestimmt. Von Interesse sind zum einen die Anzahl der Gruppe 13- bzw. 15-Elemente, aus denen die Schicht aufgebaut ist. Zum anderen ist es ebenso wichtig, den Anteil an Fremdatomen, z. B. Sauerstoff oder Kohlenstoff, die ungewollt während der Epitaxie in die Schicht eingebaut werden, zu bestimmen. Gute strukturelle und optoelektronische Eigenschaften werden erhalten, wenn die Anzahl dieser unerwünschten Fremdatome in der halbleitenden Schicht so gering wie möglich gehalten werden.

In Abbildung 35 ist die Anzahl der Elemente O, C sowie N pro cm^3 in der Schicht logarithmisch in Abhängigkeit von der Chargennummer aufgetragen. Eine näherungsweise konstante Anzahl an C- und O-Atomen kann beobachtet werden. Im Falle des Sauerstoffs

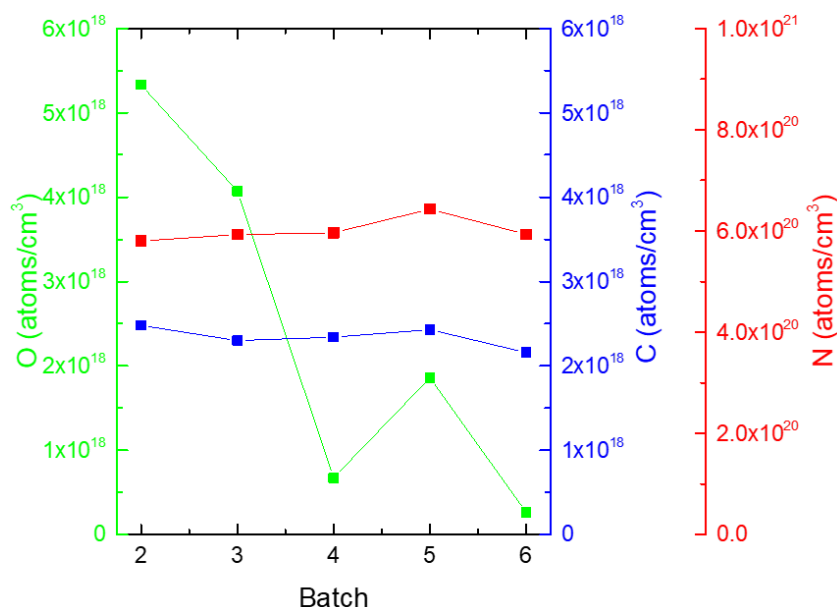


Abbildung 35: Logarithmische Auftragung der Anzahl der O-/C- bzw. N-Atome pro cm^3 gegen Chargennummer (*engl.* batch) des Präkursors DTBAA **33** von per MOVPE abgeschiedenen (GaIn)(NAs)-Schichten. Die Anzahl der C- und O-Atome sind näherungsweise konstant, im Falle des Sauerstoffs ist eine Reduzierung von ca. 5 Größenordnungen zu erkennen.

tritt eine gewünschte Reduzierung des Gehalts von ca. fünf Größenordnungen zwischen den Chargen drei und vier auf. Dieser enorme Rückgang ist auf die Verwendung eines reineren Ammoniakgases zurückzuführen: Bei den Chargen zwei und drei wurde Ammoniakgas in der weit verbreiteten Qualität 3.8 eingesetzt. Die folgenden Chargen wurden unter Verwendung von Ammoniak 5.0 synthetisiert. Um den Sauerstoffeinbau in die halbleitende Schicht weiter zu reduzieren, wurde der Ammoniak bei den Chargen fünf und sechs zusätzlich durch einen Getter der Firma MICROTorr geleitet, der Spuren größer 1 ppbV an H_2O , O_2 , CO_2 und Metallen herausfiltert. Zudem fanden die Synthesen der Chargen fünf und sechs in einem 4 L-Reaktor statt, der Flanschverbindungen statt herkömmliche gefettete Schliffe zur Verbindung der Bauteile besitzt. Die durch diese Maßnahmen erhoffte weitere Reduzierung des O-Gehalts blieb aber aus, der niedrigste O-Gehalt der Charge sechs wurde durch einen zusätzlichen destillativen Aufreinigungsschritt erzielt. Dies lässt vermuten, dass eine weitere Reduktion des O-Gehalts durch mehrfache fraktionierte Destillation erreicht werden könnte. Zudem kann der Schluss gezogen werden, dass die letzten Aufreinigungsschritte vor der Abfüllung in den Bubbler essentiell für die Reinheit des Präkursors sind und dass selbst kleine Verbesserungen einen großen Effekt darauf haben. Detaillierte Messergebnisse und Diskussionen dazu sind der bald erscheinenden Dissertation von Eduard Sterzer zu entnehmen.

Eine geschätzte Kostenanalyse des Herstellungsprozesses zeigt, dass es sich bei AsCl_3 um das teuerste bei der Synthese eingesetzte Edukt handelt. Da diese Verbindung ebenfalls Ausgangsmaterial für die Synthese von $t\text{BuAsH}_2$ ist, wird keine Verteuerung im Vergleich dazu stattfinden. Das zur Alkylierung benutzte GRIGNARD-Reagenz wird bei industriellen Synthesen bereits eingesetzt, zudem ist das Edukt Ammoniak in hochreiner Form kommerziell verfügbar. Dementsprechend sollte weiteres Upscaling in größeren Reaktoren grundsätzlich möglich sein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es gelungen ist, mit Verbindung **33** einen funktionierenden Gruppe 15-SSP für die Elemente Arsen und Stickstoff zu entwickeln, und diesen in ausreichender Menge im Reaktor im Labor zu synthetisieren. Dieser Präkursor macht es möglich, ternäre und quaternäre verdünnte Nitride basierend auf GaAs mit Einbauraten zu erstellen, die mit den bisher verfügbaren Präkursoren nicht möglich sind. In naher Zukunft wird aus $(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Schichten, die mit dem neuen As- und N-Präkursor **33** erstellt wurden, die erste Solarzelle produziert, die am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme prozessiert wird.

3.5.3 Möglicher Sb- und N-Präkursor: $t\text{Bu}_2\text{SbN(H)}t\text{Bu}$ (**34**)

Nach den Erfolgen mit Verbindung **33** wurden Untersuchungen zur Synthese des schweren Homologen angestellt. Die Synthese des $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$ gelang 2016 in der Arbeitsgruppe von HÄNISCH. Dabei stellte sich aber heraus, dass eine destillative Aufreinigung nicht möglich ist, da bereits während der Aufreinigung bei 65 °C und 1.33 mbar eine vollständige Kondensation zu $(t\text{Bu}_2\text{Sb})\text{NH}$ unter Abspaltung von Ammoniak stattfindet.^[98]

Daraufhin wird die Designänderung von $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$ zu $t\text{Bu}_2\text{SbN(H)}t\text{Bu}$ (**34**) vollzogen. Die Einführung einer *t*Butylgruppe am Stickstoff macht eine destillative Aufreinigung möglich, ist aber eigentlich unerwünscht, da eine relativ stabile N-C-Bindung im Molekül entsteht, die eine Kohlenstoffkontamination in der halbleitenden Schicht zufolge haben könnte. Die Arsenverbindung **33** weist dagegen keine N-C-Bindung auf und wird dadurch bei niedrigen Temperaturen im MOVPE-Reaktor zerlegt. Im Falle des Antimons ist der Präkursor durch die N-C-Bindung stabiler, die Gefahr der Kondensation besteht bei der Destillation nicht. Diese Stabilität führt vermutlich zur Zersetzung bei höheren Temperaturen im MOVPE-Reaktor, wodurch der Präkursor einen Teil seiner Stickstoffinkooperationseffizienz einbüßen könnte.

Die in Forschungsansatzgröße veröffentlichte, zweistufige Synthese wurde im 1 L-Kolben durchgeführt.^[98] Durch das Upscaling konnten 32.89 g $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ in der ersten Stufe mit einer Ausbeute von 71% und durch Umsetzung mit $t\text{BuNHLi}$ schließlich 30.22 g der Verbindung **34** (Ausbeute: 81%) erhalten werden.

Erste Untersuchungen bei der Epitaxie von verdünnt antimon- und stickstoffhaltigen Ga(NAsSb)-Schichten zeigen aber, dass kein signifikanter N-Einbau mit der als Präkursor eingesetzten Verbindung **34** stattfindet. Eventuell kann durch mehr Erfahrung mit Gruppe 13-Antimonnitriden und veränderte Epitaxieparameter Stickstoffinkooperation erreicht werden.

3.5.4 Diskussion weiterer Verbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als Präkursoren

Im Folgenden werden die in Kapitel 3.2 und 3.3 erstmals beschriebenen Verbindungen dahingehend diskutiert, ob sie den Anforderungen eines MOVPE-Präkursors genügen. Aufgrund hoher Reinheitsanforderungen muss eine destillative Aufreinigung potentieller Präkursoren problemlos möglich sein. Diese Grundvoraussetzung ist bei sämtlichen Verbindungen, die in Tabelle 16 nebst Siedepunkt und Molarer Masse aufgelistet sind, erfüllt. Zum Vergleich sind zudem die Werte der Verbindungen **33** und **34** angegeben.

Tabelle 16: Auflistung möglicher Epitaxiepräkursoren nebst Siedepunkten und Molarer Massen.

	Verbindung	Siedepunkt bei stat. HV		Molare Masse /(g/mol)
		/ °C	/mbar	
33	$t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$	48	4.0	205.18
34	$t\text{Bu}_2\text{SbNH}t\text{Bu}$	59	1.33	308.12
1	$t\text{Bu}_2\text{AsP(H)}t\text{Bu}$	58	10^{-3}	278.25
2	$t\text{Bu}_2\text{SbP(H)}t\text{Bu}$	58	10^{-3}	324.09
10	$t\text{BuAs(NH}t\text{Bu)}_2$	69	1.33	276.30
11	$t\text{BuSb(NH}t\text{Bu)}_2$	49	10^{-3}	323.14
20	$t\text{BuNHAs}t\text{BuPtBu}_2$	150	$<10^{-3}$ ¹²	349.37
[149]	$t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$	55	6.7	161.23

Die substituierte ternäre Interpnictogenverbindung **20** ist trotz des flüssigen Zustandes bei Raumtemperatur als Präkursor ungeeignet. Die dreischrittige Syntheseroute ist nicht nur zu aufwendig, sie verläuft mit Verbindung **I** auch über eine sehr stark zur Kondensation neigende Zwischenstufe. Genauer erläutert ist dieser Sachverhalt und das entstehende Produkt in Kapitel 3.3.1. Abgesehen von der Herstellungsproblematik ist der mit dem hohen Siedepunkt von 150 °C bei 10^{-3} mbar einhergehende Dampfdruck zu niedrig für die Anwendung als Epitaxiepräkursor in herkömmlichen Epitaxieanlagen mit Massendurchflussregler. Aufgrund des geringen Dampfdrucks gelangen nur geringe Anteile des Präkursors in den Gasstrom. Diese Verbindung könnte wiederum mittels direct liquid injection (DLI) in den MOVPE-Reaktor eingebracht werden. Bei dieser Zuführungstechnik für MOVPE-Präkursoren gelangen Flüssigkeiten nicht mittels gesättigtem Gasstrom, sondern durch direkte Flüssiginjektion in die Reaktionskammer.^[186]

¹² dynamisches Hochvakuum an Öldiffusionspumpe

Verbindungen **1**, **2**, **10** und **11** sind mittels zwei oder drei Syntheseschritten gut zugänglich, einige Gramm davon wurden bereits dargestellt und aufgereinigt. In Verbindungen **10** und **11** liegen E:N-Verhältnisse ($E = \text{As, Sb}$) von 1:2 vor. Diese führen zu einem Überangebot an Stickstoff oberhalb der Oberfläche des Substrats, welches für erhöhten N-Einbau vorteilhaft sein kann. Wie schon bei Verbindung **34** beobachtet, könnte sich das Vorhandensein stabiler N-C-Bindungen nachteilig auf den Stickstoffeinbau auswirken. Die P-C-Bindungsenthalpie ist deutlich geringer als die N-C-Bindungsenthalpie, daher wäre ein Test der sekundären Phosphane **1** und **2** als Präkursoren für $\text{Ga}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})$ - bzw. $\text{Ga}(\text{P}_x\text{Sb}_{1-x})$ -Schichten vielversprechend.

Im Vergleich zu Verbindung **33** sind bei sämtlichen Verbindungen generell höhere Siedepunkte, schwerere Molare Massen und damit verbundene niedrigere Dampfdrücke zu beobachten. Dieser Zusammenhang von Dampfdruck und Molarer Masse ist in der Auftragung in Abbildung 36 dargestellt. Der Autor STRINGFELLOW führt dazu weiter aus, dass sogar die in 1999 als neu bezeichneten Präkursoren wie Et_3E , $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{E}$ oder PhEH_2 ($E = \text{P, As}$) mit 110.0 bis 207.15 g/mol bereits zu hohe Molare Massen und damit einhergehende niedrige Dampfdrücke aufweisen, womit sogar alle in Tabelle 16 erwähnten Verbindungen ungeeignet wären.^[23]

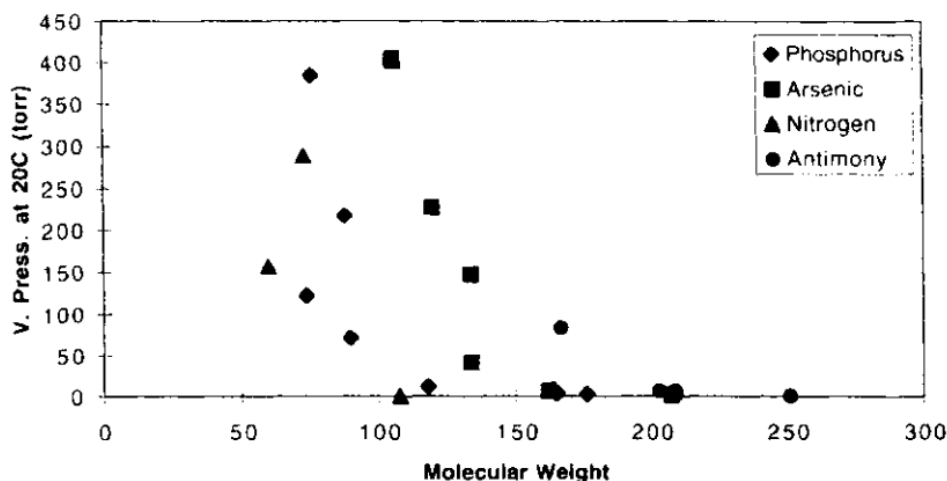


Abbildung 36: Aufgetragen ist der Dampfdruck (Torr) in Abhängigkeit der Molaren Masse (g/mol) verschiedener P-, As-, N- und Sb-Präkursoren.^[23]

Mit dem Phosphoranalogon $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ existiert hingegen ein Kandidat, der wie Verbindung **33** synthetisch gut zugänglich ist. Des Weiteren besitzt diese Verbindung einen niedrigen Siedepunkt und vermutlich akzeptablen Dampfdruck, da die Molare Masse sehr gering ist. Die Synthese erfolgte bereits in größeren Quantitäten. Zudem ist die

Verwendung als MOVPE-Präkursor geplant, voraussichtlich zeigt dieser ähnlich positive Ergebnisse wie Verbindung **33**.^[149]

Somit stellt es sich als zunehmend schwerer heraus, weitere exakt passende Moleküle zu finden, die alle geforderten Voraussetzungen erfüllen. Im Endeffekt kann eine Beurteilung der Effizienz des Elementeinbaus in halbleitende Schichten ausschließlich nach der Synthese, Aufreinigung und nach dem Einsatz als Präkursor im MOVPE-Experiment und dem Vergleich der Ergebnisse mit bisherigen Standardpräkursoren erfolgen.

3.5.5 Zusammenfassung des Kapitels

An Präkursoren, die in der metallorganischen Gasphasenepitaxie im Einsatz sind, werden hohe Anforderungen gestellt. Zu den wichtigsten zählen, neben der Synthese in gewissen Quantitäten, die Reinheit sowie Zersetzung unter MOVPE-Bedingungen der bei Standardbedingungen als Flüssigkeiten vorliegenden Verbindungen.

Stickstoffhaltige, ternäre oder quaternäre Halbleiterschichten der Art $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ $x = 0.01\text{-}0.10$ bzw. $(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$, $y = 0.01\text{-}0.08$ werden für Anwendungen in Lasern oder Solarzellen benötigt. Um diese effizienter herzustellen, wurde der kommerziell erhältliche N-Präkursor 1,1-Dimethylhydrazin (UDMHy) durch das im Labor synthetisierte Aminoarsan $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ **33** (DTBAA) ersetzt. Dieses erfüllt die geforderten Eigenschaften eines Präkursors weitestgehend. Zudem können in einer Charge bis zu 51.04 g des aufgereinigten Präkursors in einem 4 L Reaktor synthetisiert werden. Der neue Präkursor erreicht mit einem 10-20- bzw. 40-80-fach effizienteren N-Einbau bei ternären bzw. quaternären GaAs-Schichten ein bemerkenswertes Ziel, zudem kann er gleichzeitig als Arsenquelle fungieren. Mittels Sekundärionen Massenspektroskopie (SIMS) wurde der Rückgang der Anzahl von O-Atomen in halbleitenden Schichten beim Einsatz verschiedener Präkursorchargen beobachtet. Der geringere O-Einbau ist auf die Optimierungen bei den Synthesebedingungen und vor allem bei den Aufreinigungsschritten zurückzuführen. Es wurde gezeigt, dass die Synthese von Präkursoren für erste aussagekräftige Experimente in ausreichender Quanti- und Qualität im Chemielabor stattfinden kann.

Das schwere Homologe $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$ kann nicht als Präkursor eingesetzt werden, da die flüssige Verbindung bereits bei der Aufreinigung vollständig kondensiert und daraufhin unter Normalbedingungen in fester Form vorliegt. Die Einführung einer *t*Butylgruppe am Stickstoffatom führt zu Verbindung $t\text{Bu}_2\text{SbN}(\text{H})t\text{Bu}$ **34**. Dieser Substituent verhindert die Kondensation und ermöglicht die Synthese und Aufreinigung in Quantitäten von 30.22 g. Bei ersten Epitaxieexperimenten wurde allerdings kein signifikanter N-Einbau festgestellt.

Im letzten Abschnitt findet die Diskussion über die Eignung weiterer hier erstmalig dargestellter Verbindungen als Präkursor statt, wobei Vor- und Nachteile der neuartigen Verbindungen herausgestellt werden. Eine abschließende Beurteilung dieser neuen Präkursoren kann aber erst nach MOVPE-Experimenten unter Einsatz dieser vorgenommen werden.

In Zukunft werden unter Verwendung des neuen As- und N-Präkursors DTBAA **33** Halbleiterschichten erstellt, woraus eine Solarzelle am Fraunhofer-Institut für Solare

Energiesysteme produziert wird, deren Eigenschaften bezüglich der Effizienz der Umwandlung von Licht in Strom bestimmt werden.

4 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese sowie Charakterisierung von Molekülen, die aus mehreren, benachbarten Elementen der Stickstoffgruppe aufgebaut sind. Das Finden von neuen Zugängen zu diesen Interpnictogenverbindungen ist zudem durch die Einsatzmöglichkeit dieser Moleküle als binäre Gruppe 15-Einquellenpräkursoren in der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) motiviert, damit eine effizientere Epitaxie von bekannten und auch von bisher nicht zugänglichen 13/15-Halbleitern stattfinden kann.

Verknüpfte Pnictogenatome in einem vollständig *t*butylsubstituierten Molekül werden erhalten, indem binäre Gruppe 15-Elementverbindungen des Phosphors $t\text{Bu}_2\text{EP}(\text{H})t\text{Bu}$ (**1**: $\text{E} = \text{As}$; **2**: $\text{E} = \text{Sb}$) synthetisiert werden. Die P-E-Bindung wird durch Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ mit metalliertem $t\text{BuPH}_2$ unter Salzeliminierung ausgebildet. Metallierungsreaktionen dieser sekundären Phosphane liefern die Lithiumphosphanide $[t\text{Bu}_2\text{EP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}]_2$ mit $\text{E} = \text{As}$ (**3**) (Abbildung 37 links) bzw. Sb (**4**). Ein arsen-substituierter P_2Li_2 -Cyclus war bisher in der Literatur nicht beschrieben, ein mit dem Homologen Antimon substituierter Cyclus trat bisher nur als Teil von größeren Clustern auf.

Dreigliedrige Interpnictogenkettenmoleküle $(t\text{Bu}_2\text{E})_2\text{PtBu}$ mit $\text{E} = \text{As}$ (**5**), Sb (**6**) und $t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{EtBu}_2$ mit $\text{E} = \text{As}$ (**7**) bzw. Bi (**8**) (Abbildung 37 mitte) werden durch Umsetzung der Phosphanide **3** bzw. **4** mit $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ ($\text{E} = \text{As, Sb, Bi}$) erhalten. Die drei Elemente Sb, P und Bi treten bei Verbindung **8** erstmals gemeinsam in einer Kristallstruktur auf. In Verbindung **7** bindet erstmalig ein Phosphoratom sowohl an ein

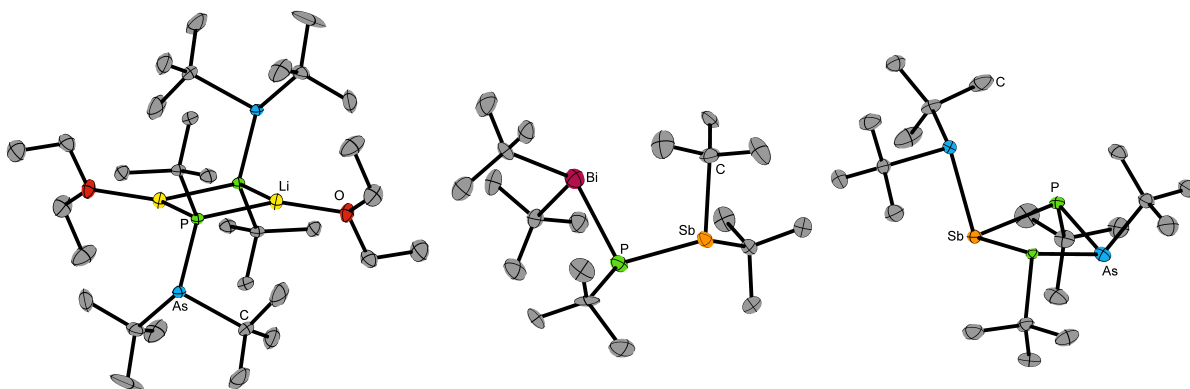


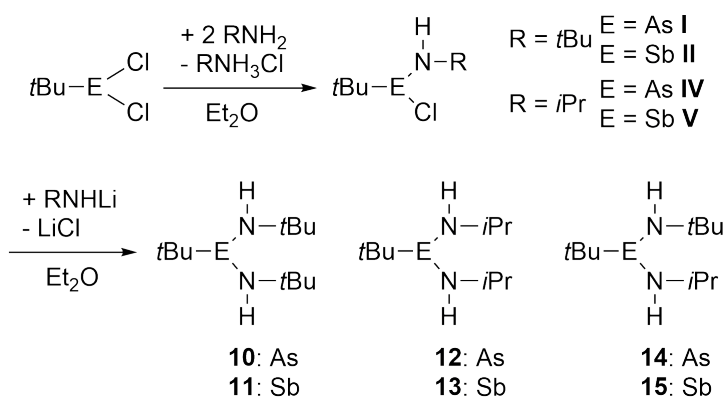
Abbildung 37: Darstellung der Molekülstruktur im Kristall des Lithiumphosphanids **3** (links), der Interpnictogenkette **8** (mitte) und des exocyclisch As-substituierten SbP_2As -Cyclus' **9** (rechts).

Sb- als auch an ein As-Atom.

Eine fünfgliedrige Interpnictogenkette, bestehend aus den Elementen As, P sowie Sb, sollte analog zum vorherigen Vorgehen synthetisiert werden. Bei der Reaktion von Verbindung **3** mit $t\text{BuSbCl}_2$ wird jedoch keine fünfatomige Kette erhalten, sondern ein viergliedriger Ring der Zusammensetzung SbP_2As mit einem weiteren exocyclischen Arsenatom: $t\text{Bu}_2\text{As}(\text{Sb}(\text{P}t\text{Bu})_2\text{As}t\text{Bu})$ (**9**) (Abbildung 37 rechts). Dieser, entlang der P-P-Achse gefalteter Ring, ist die erste Verbindung, bei der ein Interpnictogenacyclus aus drei verschiedenen und aus ausschließlich dreiwertigen Pnictogenatomen gebildet wird. Die zwischenzeitliche Existenz der eigentlich erwünschten fünfgliedrigen Kette wird als Zwischenstufe vermutet, diese kann unter Eliminierung von Alkanen sowie durch Wanderungen von $t\text{Bu}$ -Gruppen zur Ringverbindung **9** reagieren.

Nachdem zunächst der Fokus ausschließlich auf Interpnictogenverbindungen des Phosphors lag, wurden anschließend Verbindungen des leichtesten Homologen der Gruppe 15, Stickstoff, untersucht. Durch Reaktion von alkylsubstituierten Aminen mit $t\text{BuECl}_2$ ist die Darstellung der Verbindungen $t\text{BuE}(\text{Cl})\text{NHR}$ ($\text{E} = \text{As/Sb}$ und $\text{R} = t\text{Bu}$ **I/II**, $i\text{Pr}$ **IV/V**) möglich (siehe Schema 20). Die $t\text{Butyldichloropnictogene}$ erweisen sich dabei als reaktiver gegenüber $t\text{BuNH}_2$ bzw. $i\text{PrNH}_2$ als die Di- $t\text{butylchloropnictogene}$, letztere zeigen gegenüber primären Aminen keine Reaktion. Die Reaktivität ähnelt der von PhAsCl_2 , wobei dieses sowohl $t\text{BuNH}_2$ als auch mit $t\text{BuNHLi}$ direkt zu $\text{PhAs}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ reagiert.^[119]

Eine weitere Substitution am Pnictogenatom gelingt mit Lithiumamiden. Dieses Reaktionsverhalten ermöglicht die Synthese von gemischtsubstituierten Verbindungen $t\text{BuE}$



Schema 20: Schrittweise Substitution zu Diaminen: Reaktion von $t\text{Butyldichloroarsan}$ bzw. -stiban mit primären Aminen führt zu $t\text{Butylchloropnictaaminen}$ **I**, **II**, **IV** und **V**. Umsetzungen mit Lithiumamiden führen zur Bildung der $t\text{Butylpnictadamine}$ **10-15**.

(NH*t*Bu)(NH*i*Pr) (**14**: E = As; **15**: E = Sb). Bei der Charakterisierung der farblosen oder auch gelben Öle mittels NMR-Spektroskopie werden im ^1H -NMR-Spektrum gleiche chemische Verschiebungen ($\delta = 1.05\text{--}1.06$ ppm) der *t*BuAs-Gruppe sowohl bei den Chlorarsanen **I** und **IV** als auch bei den Diaminoarsanen (**10**), (**12**) und (**14**) beobachtet. Selbiges tritt auch bei den Sb-Derivaten bei einer Verschiebung von $\delta = 1.14$ ppm auf. Die Protonen der N*t*Bu-Gruppe der Chlorverbindungen **I**, **II**, **IV** und **V** besitzen eine Verschiebung bei $\delta = 1.14\text{--}1.15$ ppm, der Austausch von einem As- gegen ein Sb-Atom hat keine Auswirkung auf den Shift.

Um die dreigliedrige Interpnictogenkette zu erweitern, werden die ausgewählten Diamine **10**, **11** und **14** mit einem Äquivalent *n*Butyllithium metalliert. Nach der Kristallisation zeigen die durchgeführten Kristallstrukturanalysen, dass diese Verbindungen als Dimer der Zusammensetzung $[\textit{tBuE}(\text{NH}\textit{tBu})(\text{N}\textit{tBuLi})]_2$ mit E = As (**17**), Sb (**18**) vorliegen. Diese darin auftretenden viergliedrigen Ringe sind nicht koplanar, sondern zeigen eine Faltung mit *cisoider* Anordnung; lediglich bei der gemischtsubstituierten Verbindung $[\textit{tBuAs}(\text{NH}\textit{tBu})(\text{N}\textit{iPrLi})]_2$ (**19**) wird eine *transoide* beobachtet (siehe Abbildung 38). Im leiterartigen Grundgerüst ist zu erkennen, dass die Sprossenbreiten generell größer als die Sprossenabstände sind. Folgereaktionen zu längeren Interpnictogenketten stellten sich als nicht erfolgreich heraus. Die dazu notwendige Spaltung der Leiterstruktur durch verschiedene Reagenzien wie $\textit{tBu}_2\text{ECl}$ oder auch TMEDA ist nicht möglich, da die Edukte nicht miteinander reagieren.

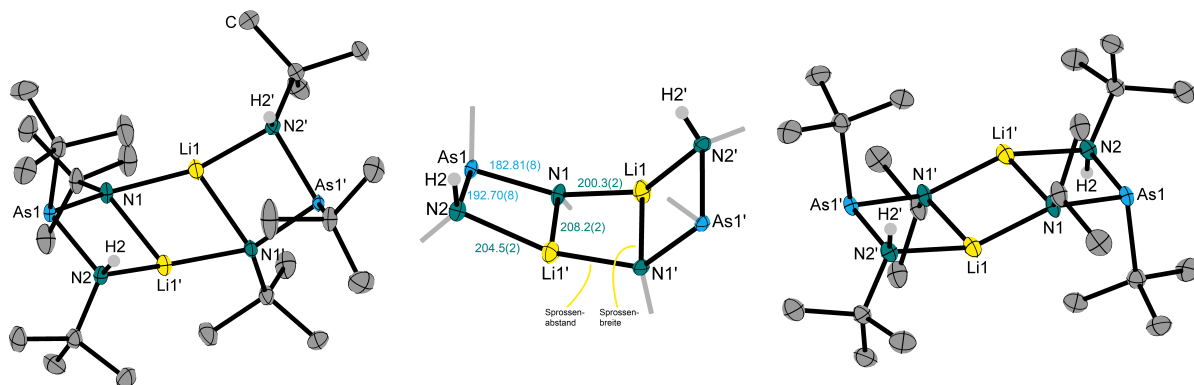


Abbildung 38: Molekülstruktur von Verbindung **17** (links), deren *cisoides* Grundgerüst mit ausgeblendeten *t*Butylgruppen (mitte) sowie Verbindung **19** (rechts) mit *transoidem* Grundgerüst im Kristall.

Die Synthese einer ternären Interpnictogenkette der leichtesten Elemente N, P sowie As $\textit{tBuNHAs}\textit{tBuPtBu}_2$ (**20**) gelingt ausgehend von $\textit{tBuAs}(\text{Cl})\text{NH}\textit{tBu}$ **I** durch Umsetzung mit $\textit{tBu}_2\text{PLi}$. Reaktionen von **I** mit $\textit{tBuPHLi}$ sind hingegen nicht zielführend, auch eine

analoge Verbindung mit Antimon statt Arsen konnte nicht erhalten werden.

Das gemischt arsa- und stibasubstituierte Amin $t\text{Bu}_2\text{AsNHSb}t\text{Bu}_2$ (**23**) ist ausgehend vom Amid $[t\text{Bu}_2\text{AsNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$ (**21**) unter Umsetzung mit $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ zugänglich. Das Antimonderviat des Amids, $[t\text{Bu}_2\text{SbNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$ (**22**), konnte im Zuge dessen ebenfalls charakterisiert werden.

Die als binärer Gruppe 15-Einquellenpräkursor eingesetzte Verbindung $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ kommt im MOVPE-Reaktor mit Gruppe 13-Organen in Kontakt. Dies wird als Anlass genommen, die Chemie gegenüber Gruppe 13 Alkylverbindungen in Lösung zu untersuchen. Die arsensubstituierten N_2M_2 -Cyclen $[t\text{Bu}_2\text{AsN(H)MEt}_2]_2$ mit $\text{M} = \text{Al}$ (**25**) (Abbildung 39, links), Ga (**26**), In (**27**) werden durch Reaktion mit MEt_3 und Ethaneliminierung analog zu den im Arbeitskreis VON HÄNISCH synthetisierten antimonsubstituierten Cyclen erhalten und bis auf die Indiumverbindungen röntgenkristallographisch charakterisiert.^[98] Eine Faltung des N_2M_2 -Ringes entlang der M-M-Achse ist bei sämtlichen Verbindungen ausgeprägt. Beide Galliumverbindungen $[t\text{Bu}_2\text{EN(H)GaEt}_2]_2$ ($\text{E} = \text{As, Sb}$) entstehen aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz von Ga im Vergleich zu den anderen Trielen erst bei erhöhten Temperaturen und benötigen kein Lösungsmittel, im Fall des Arsens beträgt diese 130°C .

Das primäre Arsaamin $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ reagiert auch mit dem Boranaddukt $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$. Dabei findet nebst As-B-Adduktbildung eine zweifache H_2 -Eliminierung unter B-N-Bindungsknüpfungen statt. Es wird $(t\text{Bu}_2(\text{BH}_3)\text{AsNH})_2\text{BH}$ (**28**) (Abbildung 39, mitte) erhalten. Diese Verbindung ist die erste und gleichzeitig längste Heteroatomkette, die die Elemente B, N und As zwei oder weitere Male enthält. Das Phosphorderivat ist seit kurz-

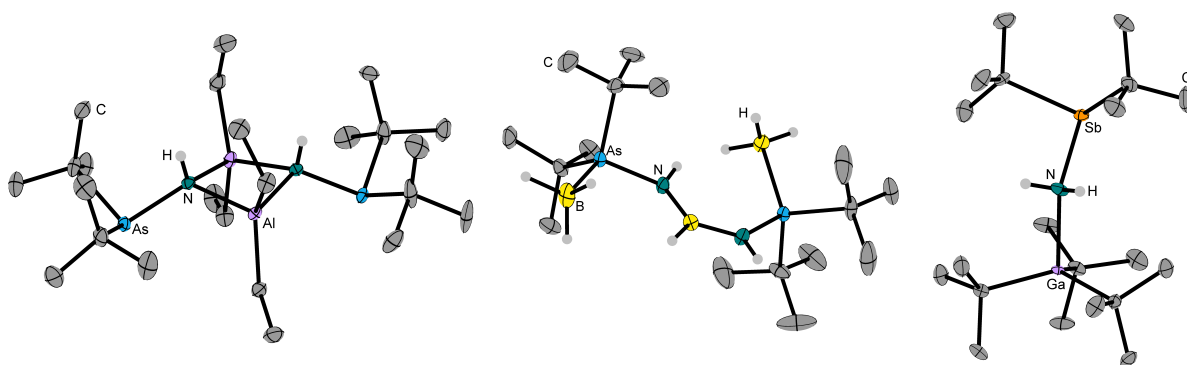


Abbildung 39: Molekülstruktur im Kristall eines arsensubstituierten N_2M_2 -Ringes **25** (links), einer siebengliedrigen heteroatomaren Kette **28** (mitte) sowie eines LEWIS-Säure-Base Addukts **32** (rechts), die durch Reaktionen von primären Arsa- und Stibaaminen mit verschiedenen Trielen erhalten werden.

em literaturbekannt.^[149, 150] Bei dessen Synthese werden erhöhte Temperaturen benötigt, da bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausschließlich das Addukt $t\text{BuP}(\text{NH}_2)\text{BH}_3$ erhalten wird. Ein solches Addukt konnte ausgehend von der Arsenverbindung $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ nicht beobachtet werden. Das Antimonderivat ist auf diesem Weg nicht zugänglich, da bei diesen Reaktionsbedingungen Zersetzung unter Braunfärbung festgestellt wird.

$t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_2\text{NHAs}t\text{Bu}_2$ (**29**) wird als fünfgliedrige Kette der Atome Al, As und N aus der Reaktion von zwei Äquivalenten $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ mit einem Äquivalent des $\text{Al}t\text{Bu}_3$ erhalten. Sie weist formal sowohl eine kovalente als auch eine koordinative N-Al-Bindung auf, zudem wird während der Reaktion Isobutan eliminiert. Klassische LEWIS-Säure-Base-Addukte der Art $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2\text{MtBu}_3$ sind bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2$ mit MtBu_3 zu finden. Es entstehen Verbindungen mit den E/M-Kombinationen As/Ga (**30**), Sb/Al (**31**) und Sb/Ga (**32**). Letztere ist als repräsentatives Beispiel in Abbildung 39, rechts abgebildet. Bereits literaturbekannt ist das analoge Addukt aus $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ und $\text{Ga}t\text{Bu}_3$.^[149, 150]

Die Reaktionsprodukte der primären Arsa- und Stibaamine mit alkylierten Trielen können zusammenfassend in drei Gruppen unterteilt werden: $t\text{Bu}_2\text{As}$ -substituierte N_2M_2 -Cyclen, fünf- oder siebengliedrige Kette der Atome Al oder B, As und N, sowie klassische LEWIS-Säure-Base-Addukte der Art $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2\text{MtBu}_3$.

Hohe Anforderungen werden an Präkursoren gestellt, die in der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) eingesetzt werden. Zu den wichtigsten zählen neben Reinheit und der Zersetzung unter Abscheidungsbedingungen die einfache Synthese in hohen Quantitäten. Vorteile hauptsächlich in der Effizienz bietet der neue Präkursor Di-*t*-butylaminoarsan $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (DTBAA, **33**). Dieser ist in der Lage, das als N-Präkursor eingesetzte 1,1-Dimethylhydrazin und sogar den As-Präkursor $t\text{BuAsH}_2$ zu ersetzen und wird daher als binärer Gruppe 15-Einquellenpräkursor bezeichnet. Die Synthese von DTBAA ist im Chemielabor in großen Maßstäben von bis zu 51 g in einem 4 L Reaktor mit vertretbarem Arbeitsaufwand in guten Reinheiten möglich.

Halbleitende, stickstoffhaltige Schichten der Art $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ oder auch $(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ $x, y = 0.01-0.08$ werden benötigt, um Laser oder Mehrfachsolarzellen (*engl.* multi-junction solar cells) herzustellen. Mit einer Steigerung der Effizienz des N-Einbau um das 10- bis 20-fache bei ternären und das 40- bis 80-fache bei quaternären halbleitenden Schichten im Vergleich zu UDMHy wurden bemerkenswerte Fortschritte erzielt. In Zukunft soll die Produktion einer Solarzelle am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg stattfinden. Die dazu notwendigen halbleitenden Schichten werden unter der Verwendung des neuen Präkursors DTBAA erstellt. Im weiteren Verlauf wer-

den die Eigenschaften dieser bezüglich der Effizienz der Umwandlung von Licht in Strom bestimmt.

Da das Antimonhomologe des DTBAAs $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$ während der Aufreinigung zu einem Feststoff kondensiert, eignet dieser sich nicht als Präkursor. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit $t\text{Bu}_2\text{SbN(H)}t\text{Bu}$ (**34**) entwickelt, die zusätzliche *t*Butylgruppe verhindert die Kondensation. Bei ersten Epitaxieexperimenten wird Sb-Einbau, allerdings kein signifikanter N-Einbau festgestellt.

Letztlich war in dieser Arbeit möglich, neuartige Präkursoren im Chemielabor in ausreichender Quanti- und Qualität für erste aussagekräftige Epitaxieexperimente zu synthetisieren, sodass dadurch Fortschritte in der MOVPE möglich waren.

5 Summary

This work represents the synthesis and characterization of molecules built up by adjacent elements of the nitrogen group. The discovery of those novel interpnictogen compounds presented herein is motivated by the use of these molecules as binary group 15 single source precursor in the metal organic vapour phase epitaxy (MOVPE). Gaining a more efficient epitaxy as well as novel 13/15 semiconductors which are not accessible by epitaxy with conventional precursors are the main aims.

Adjacent pnictogen atoms in an entirely *t*Bu substituted molecule are obtained by the synthesis of binary group 15 element compounds of phosphorous $t\text{Bu}_2\text{EP(H)}t\text{Bu}$ (**1**: E = As; **2**: E = Sb). The P-E bond evolves via reaction of $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ with metalated $t\text{BuPH}_2$ undergoing salt elimination simultaneously. Metalation reactions of these secondary phosphanes yield the lithium phosphanides $[t\text{Bu}_2\text{EP(Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}]_2$ with E = As (**3**) (Figure 40 left) respectively Sb (**4**). A P_2Li_2 cycle, exocyclic substituted by arsenic, is to the best of our knowledge unknown to literature, so far antimony substituted cycles appear only as part of larger clusters.

Three-membered interpnictogen chain molecules $(t\text{Bu}_2\text{E})_2\text{PtBu}$ with E = As (**5**), Sb (**6**) and $t\text{Bu}_2\text{SbP(tBu)EtBu}_2$ with E = As (**7**) respectively Bi (**8**) (Figure 40 centre) are obtained by conversion of the phosphanides **3** and **4** with $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ (E = As, Sb, Bi). The three elements Sb, P and Bi together within one molecular structure could be characterized via X-ray diffraction for the first time in compound **8**. In addition it is the first observation of a phosphorus atom bonding to both, Sb and As in compound **7**.

Of interest is a synthesis pathway to a five-membered interpnictogen chain consisting of the elements As, P and Sb. However, after the conversion of compound **3** with $t\text{BuSbCl}_2$

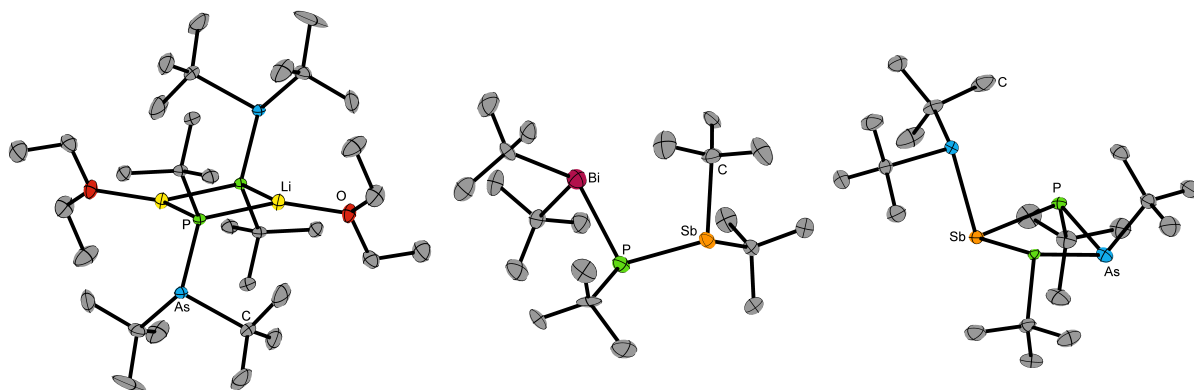
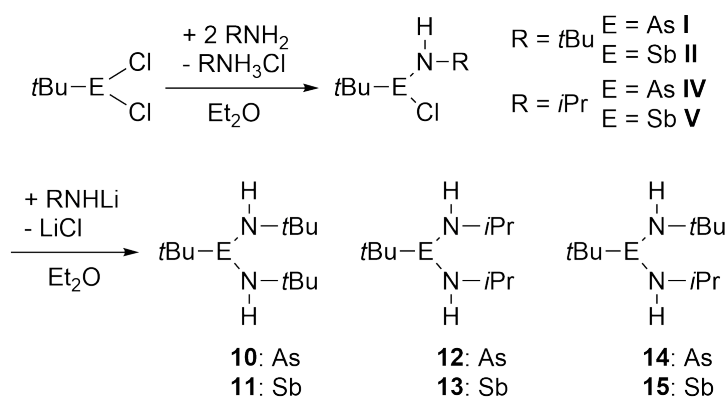


Figure 40: Molecular structure in the crystal of the lithium phosphanide **3** (left), the interpnictogen chain molecule **8** (centre) and the SbP_2As cycle **9** (right) are illustrated.

compound $t\text{Bu}_2\text{As}(\text{Sb}(\text{P}t\text{Bu})_2\text{As}t\text{Bu})$ (**9**) (Figure 40 right) is obtained unexpectedly. It has a four-membered, exocyclic arsenic substituted cycle with the composition of SbP_2As instead of a chain. This cycle is folded along the P-P axis. It is the first of its kind where a interpnictogen cycle is built-up by three different and moreover exclusively by pnictogen atoms in oxidation state +3. The existence of a five-membered chain as an intermediate is assumed, it could react by alkane elimination and shift of $t\text{Bu}$ groups to the observed cycle **9**.

Up to this point the focus was laid on phosphorous interpnictogens. Nitrogen containing compounds are part of the following passage. The preparation of $t\text{BuE}(\text{Cl})\text{NHR}$ ($\text{E} = \text{As}/\text{Sb}$ and $\text{R} = t\text{Bu}$ **I/II**, $i\text{Pr}$ **IV/V**) (Scheme 21) by $t\text{BuECl}_2$ and alkyl amines is possible. $t\text{Bu}$ tyldichloro pnictogens prove to be more reactive towards $t\text{BuNH}_2$ and $i\text{PrNH}_2$ than di- $t\text{Bu}$ tylchloro pnictogens. The latter do not react with primary amines at all. Reactivity on even terms is observed for PhAsCl_2 , its reaction with both, $t\text{BuNH}_2$ and $t\text{BuNHLi}$ yield $\text{PhAs}(\text{NH}t\text{Bu})_2$.^[119]

Further substitution on the pnictogen atoms turned out to be successful using lithium amides. The observed reactivity enables the synthesis of mixed substituted compounds such as $t\text{BuE}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NH}i\text{Pr})$ (**14**: $\text{E} = \text{As}$; **15**: $\text{E} = \text{Sb}$). Characterisation of the colourless or yellow oils by ^1H NMR spectroscopy reveal the same chemical shift ($\delta = 1.05\text{--}1.06$ ppm) for the $t\text{BuAs}$ groups for the chloro arsanes **I** and **IV** as well as for the diamino arsanes (**10**), (**12**) and (**14**). The same is observed for the antimony derivatives at a shift of $\delta = 1.14$ ppm. Protons of the $\text{N}t\text{Bu}$ group of the chloro compounds **I**, **II**, **IV** and **V** show downfield shift and are observed at $\delta = 1.14\text{--}1.15$ ppm. Exchanging As



Scheme 21: Stepwise substitution to diamines: Reaction of $t\text{Bu}$ tyldichloro arsane and stibane with primary amines lead to $t\text{Bu}$ tylchloropnicta amines **I**, **II**, **IV** and **V**. Subsequent reaction with lithium amides lead the $t\text{Bu}$ tylpnicta diamines **10-15**.

for Sb has no effect on the chemical shift.

To extend the three-membered interpnictogen chain, diamines **10**, **11** und **14** are metalated by one equivalent of *n*butyllithium. Single crystal diffraction analysis reveal dimer formation with a composition of $[t\text{BuE}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})]_2$ (**17**: E = As; **18**: E = Sb). Therein the linked cycles are not coplanar, showing a folding in a *cisoid* arrangement. A *transoid* folding is observed in case of the mixed *i*Pr/*t*Bu substituted compound $[t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}i\text{PrLi})]_2$ (**19**) (see Figure 41 right). In the ladder-shaped scaffold the rung width of a ladder is generally larger than the distance in between rungs. Consecutive reactions aiming at extended interpnictogen chains turned out to be unsuccessful. A necessary splitting of the ladder scaffold using different reagents like $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ or TMEDA is not possible, since no reaction was observed.

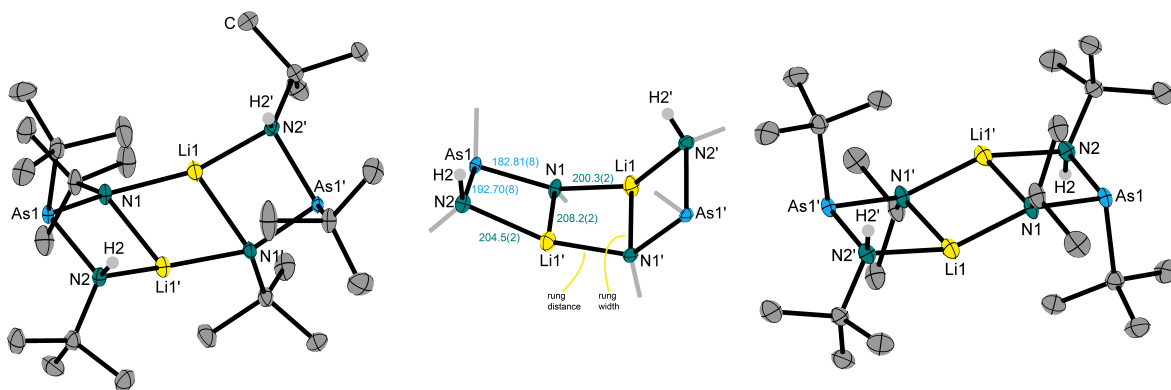


Figure 41: Molecular structure of compound **17** (left), its *cisoid* scaffold without *t*Bu groups (centre) and compound **19** (right) with its *transoid* scaffold in the crystal.

The synthesis of a ternary pnictogen chain made up of the lightest elements N, P, and As $t\text{BuNHAs}t\text{BuPtBu}_2$ (**20**) is successful starting from $t\text{BuAs}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$ **I** and conversion with $t\text{Bu}_2\text{PLi}$. Reactions of **I** with $t\text{BuPHLi}$ are not expedient, furthermore a homologue with antimony instead of arsenic can not be synthesized.

The mixed arsa and stiba substituted amine $t\text{Bu}_2\text{AsNHSbtBu}_2$ (**23**) is accessible starting with the amide $[t\text{Bu}_2\text{AsNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$ (**21**) and conversion with $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$. The antimony derivative of the amide, $[t\text{Bu}_2\text{SbNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$ (**22**), was also characterized.

The compound $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ is utilized as binary group 15 single source precursor and comes in contact with group 13 organyls in the MOVPE reactor. For this reason its chemistry towards group 13 alkyl compounds in solution is examined. In reaction with MEt_3 arsenic substituted N_2M_2 cycles $[t\text{Bu}_2\text{AsN}(\text{H})\text{MEt}_2]_2$ with M = Al (**25**) (Figure 42 left), Ga (**26**) and In (**27**) are obtained under ethane elimination as it is the case for the antimony compounds previously prepared in the working group of VON HÄNISCH.^[98]

Except the In compound, X-ray diffraction experiments were conducted successfully on all compounds. A folding of the N_2M_2 cycle along the M-M axis is distinct in all compounds. Both Ga compounds $[tBu_2EN(H)GaEt_2]_2$ ($E = As, Sb$) emerge at higher temperatures without solvent. In case of arsenic the temperature amounts 130 °C. The reason is probably the difference electronegativity of Ga compared to other triels.

The primary arsa amine tBu_2AsNH_2 reacts with the boron adduct $H_3B \cdot SMe_2$. Besides As-B adduct formation, a twofold H_2 elimination occurs together with the B-N bond formation. Compound $(tBu_2(BH_3)AsNH)_2BH$ (**28**) (Figure 42, centre) is obtained as the first and simultaneously longest heteroatomic chain containing elements B, N and As two or more times. The phosphorus derivative is known in literature.^[149, 150] For its synthesis, elevated temperatures compared to the arsenic analogue are required, due to formation of the simple adduct $tBuP(NH_2)BH_3$ at -50 °C. A similar adduct could not be observed starting with the arsenic compound tBu_2AsNH_2 . The antimony derivative is not accessible, as no suitable reaction conditions could be identified.

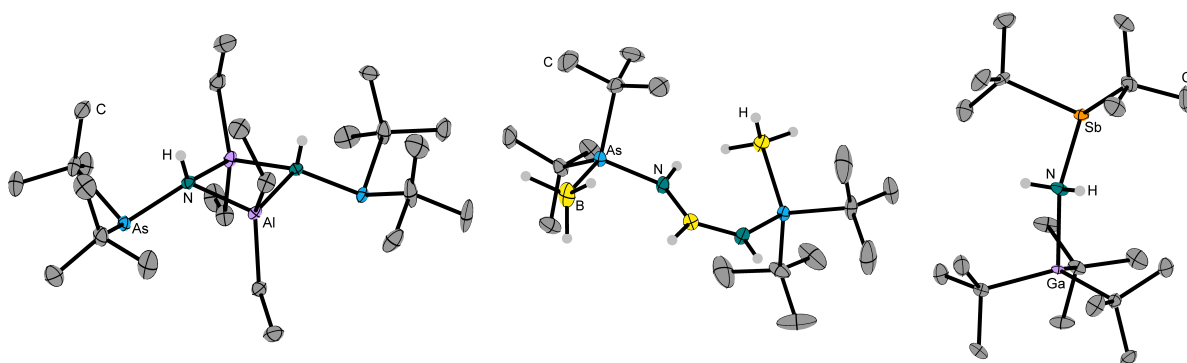


Figure 42: Molecular structure in the crystal of a As substituted N_2M_2 cycle **25** (left), a seven-membered heteroatomic chain **28** (centre) and a LEWIS acid base adduct **32** (right) obtained by reactions of primary arsa and stiba amines with several triels.

A five-membered Al, As, N chain $tBu_2AsNH_2AltBu_2NHAs tBu_2$ (**29**) is synthesized by reaction of two equivalents of tBu_2AsNH_2 and one of $AltBu_3$. Whilst eliminating isobutane, both, a formal covalent and a coordinative N-Al bond are formed. Classic LEWIS acid base adducts in form of $tBu_2ENH_2MtBu_3$ are found by converting tBu_2ENH_2 with $MtBu_3$. Compounds with a E/M combination As/Ga (**30**), Sb/Al (**31**) and Sb/Ga (**32**) are obtained. The latter is displayed in Figure 42 as a representative example. The analogue adduct formed by tBu_2PNH_2 and $GatBu_3$ is literature known.^[149, 150]

In summary, the reaction products of primary arsa and stiba amines with triels can be divided into three groups: tBu_2As substituted N_2M_2 cycles, a five- or seven-membered

chain of the atoms Al or B, As and N and finally classical LEWIS acid base adducts $t\text{Bu}_2\text{ENH}_2\text{MtBu}_3$.

High requirements are imposed on precursors used in the MOVPE. Most important are on the one hand purity and decomposition at deposition conditions and on the other straightforward synthesis in large quantities. The novel precursor di-*t*butylamino arsane $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (DTBAA, **33**) mainly offers advantages regarding efficiency. Being able to serve as a N precursor as well as an As precursor it is able to replace both 1,1-dimethylhydrazine and $t\text{BuAsH}_2$. Therefore it is denoted as binary group 15 single source precursor. Synthesis of DTBAA is practicable in the chemical laboratory in large quantities up to 51 g in a 4 L reactor while maintaining reasonable effort.

Semiconducting N containing layers of $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ or $(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ $x, y = 0.01-0.08$ are required to manufacture lasers or multi-junction solar cells. With an increase in efficiency of N incorporation about 10 to 20 times at ternary and 40 to 80 times at quaternary semiconducting layers compared to UDMHy, remarkable results are accomplished. In future, a solar cell will be manufactured at Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg, Germany. The required semiconducting layers will be grown using the novel precursor DTBAA and its properties regarding efficiency in conversion of light into electricity will be determined.

The antimony homologue of DTBAA, $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$, undergoes condensation to a solid during purification and is therefore not eligible as precursor. Within this work, the compound $t\text{Bu}_2\text{SbN}(\text{H})t\text{Bu}$ (**34**) is developed. The additional *t*Bu group prevents condensation. First epitaxial experiments show Sb incorporation, however no significant N incorporation is determined.

Considering the results, it is possible to conduct the synthesis of novel precursors in a chemical laboratory in sufficient quantities and qualities to achieve progress in MOVPE epitaxy.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken und Methoden

6.1.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte wurden aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mittels Schlenktechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet und vor Benutzung frisch destilliert.^[187] Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Glovebox *Labstar* der Firma M. BRAUN unter Argonatmosphäre gehandhabt und gelagert.

6.1.2 Analytische Methoden

Mikroelementanalyse

Die Elemente C, H und N wurden in gepressten Zinntiegeln durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät *ELEMENTAR Vario Micro Cube* in der Service-Abteilung der Philipps-Universität Marburg bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem *LTQ-FT Ultra* der Firma THERMO FISCHER SCIENTIFIC (APCI) bzw. an einem *AccuTOF GCv 4G* der Firma JEOL (LIFDI) in der Service-Abteilung der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die LIFDI-Ionenquelle und FD-Emitter wurden von LINDEN CHROMASPEC gekauft.

Die Vorbereitung der Probe erfolgte in der Glovebox unter Argonatmosphäre, dabei wurde die Substanz in einem Probengläschen abgefüllt und in absolutiertem Lösungsmittel gelöst. Die detektierten Ionenmassen sind als Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) angegeben. Die Isotopenmuster stehen im Einklang mit der natürlich vorkommenden Isotopenverteilung.

Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte an einem *Alpha ATR-FT-IR-Spektrometer* der Firma BRUKER. Die Spektren wurden an Reinsubstanz gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Folgende Zuordnung wird

für die Interpretation getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden an den Geräten *AV II 300*, *AV III HD 300*, *AV III 500* und *AV III HD 500* der Firma BRUKER aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und bezieht sich auf die in der Tabelle angegebenen externen Standards.

Kern	Standard
^1H	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^7Li	LiCl (ca. 1M) in D_2O
^{11}B	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in CDCl_3
^{13}C	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^{31}P	H_3PO_4 (85%) in D_2O

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Topspin.^[188] Folgende Abkürzungen wurden für die Beschreibung der Multiplizitäten und Signalformen benutzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, okt = Oktett, dec = Decett, ud = Undecett, m = Multiplett, br = breit.

Kristallstrukturanalyse

Die Analyse der Kristallstrukturen wurde von der Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Der Großteil der erhaltenen Verbindungen wurde mittels des *fixed chi*-Flächendetektorsystems BRUKER-*AXS D8 Quest* (Mo-K α -Quelle, 0.071073 nm Wellenlänge) untersucht. Einige wenige Kristalle wurden auf dem STOE *StadiVari* System vermessen (ebenfalls Mo-K α oder Cu-K α -Quelle, 0.15418 nm). In beiden Fällen wurden die Kristalle unter Luftausschluss in perfluoriertem Öl auf dem Goniometerkopf angebracht. Die Integration der Datensätze erfolgte mit *APEX 3* oder *X-Area 1.77*.^[189, 190] Die Lösung und Verfeinerung der Kristalldaten erfolgte mit dem OLEX2-Softwarepaket^[191] unter Verwendung des ShelXS-, ShelXT- bzw. ShelXL-Algorithmus.^[192] Dabei wurden die Wasserstoffatome an organischen Substituenten auf idealisierte Positionen berechnet, während die Heteroatomgebundenen H-Atome meist anhand ihrer Elektronendichte auf der Differenzfourier-Karte gefunden und auf diesen Positionen verfeinert wurden. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders angegeben, anisotrop verfeinert.

6.2 Verwendete Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Ausgangsverbindungen $t\text{BuAsCl}_2$, $t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ ^[184], $t\text{BuSbCl}_2$ ^[193], $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$, $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$ ^[98], $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ ^[131], InEt_3 ^[194], $\text{Al}t\text{Bu}_3$ ^[195], $\text{Ga}t\text{Bu}_3$ ^[196], sowie $t\text{Bu}_2\text{BiCl}$ ^[197] wurden nach veröffentlichten Methoden dargestellt. AlEt_3 wurde von aber gekauft, GaEt_3 von Billiton Precursors B. V, $t\text{BuNH}_2$, $i\text{PrNH}_2$, $t\text{BuCl}$ und $n\text{BuLi}$ Lösung (2.5 M in $n\text{Hexan}$) von Acros Organics, AsCl_3 , Magnesiumpulver, $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ und $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ von Sigma Aldrich, $t\text{BuPH}_2$ von Dockweiler Chemicals und SbCl_3 von Alfa Aesar. SbCl_3 wurde vor Benutzung durch Sublimation aufgereinigt.

6.3 Darstellung von Arsa-, Stiba- und Bismutaphosphanen

6.3.1 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsP(H)}t\text{Bu}$ (1)

Um eine $t\text{BuPHLi}$ -Suspension zu erhalten, werden 0.66 g $t\text{BuPH}_2$ (7.35 mmol, 1 eq.) in 20 mL $n\text{Pentan}$ gelöst und 3.0 mL $n\text{BuLi}$ (2.5 M in $n\text{Hexan}$, 7.35 mmol, 1 eq.) werden bei 0 °C hinzugegeben. In 100 mL $n\text{Pentan}$ werden 1.65 g $t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ (7.35 mmol, 1 eq.) gelöst, zu dem die $t\text{BuPHLi}$ -Suspension bei –78 °C gegeben wird. Nach einer Stunde bei –78 °C wird der Feststoff durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Öl wird durch fraktionierte Destillation im statischen Vakuum (58 °C, 10^{-3} mbar) aufgereinigt. Es werden 1.31 g von Verbindung **1** als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 64% erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.24 (s, $t\text{BuAs}$, 9H), 1.26 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 11.9 Hz, $t\text{BuP}$, 9H), 1.32 (s, $t\text{BuAs}$, 9H), 3.11 (d, $^1J_{\text{PH}}$ = 186 Hz, PH , 1H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 27.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 14.9 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 7.1 Hz, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 32.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.4 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 33.0 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 34.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 3.6 Hz, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = –47.5 (s, PtBu) ppm.

^{31}P -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = –47.5 (d,m, $^1J_{\text{PH}}$ = 186 Hz, PtBu) ppm.

MS: LIFDI(+) m/z = 223.0590 [$\text{M} - t\text{Bu} + 2\text{H}$] $^+$ (ber. 223.0591), 445.1124 [$2\text{M} + 3\text{H} - 2t\text{Bu}$] $^+$ (ber. 445.1110).

IR: $\bar{\nu}$ = 2932 (s), 2884 (m), 2854 (s), 2708 (vw), 2295 (m), 1468 (m), 1458 (s), 1386 (m), 1361 (s), 1259 (vw), 1201 (vw), 1157 (s), 1026 (w), 1013 (m), 935 (vw), 851 (w), 812 (m), 803 (m), 671 (w), 416 (vw) cm^{-1} .

6.3.2 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SbP(H)}t\text{Bu}$ (2)

Um eine $t\text{BuPHLi}$ -Suspension zu erhalten, werden 0.51 g $t\text{BuPH}_2$ (5.71 mmol, 1 eq.) in 50 mL $n\text{Pentan}$ gelöst und 2.3 mL $n\text{BuLi}$ (2.5 M in $n\text{Hexan}$, 5.71 mmol, 1 eq.) werden bei 0 °C hinzugegeben. In 10 mL $n\text{Pentan}$ werden 1.55 g $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ (5.71 mmol, 1 eq.) gelöst, zu dem die $t\text{BuPHLi}$ -Suspension bei –78 °C gegeben wird. Die gelbe Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, der Feststoff durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Öl wird durch fraktionierte Destillation im statischen Vakuum (58 °C, 10^{-3} mbar) aufgereinigt. Es werden

1.50 g von Verbindung **2** als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 81% erhalten.

Analytische Daten

¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆) δ = 1.30 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 11.9 Hz, *tBuP*, 9H), 1.32 (s, *tBuSb*, 9H), 1.41 (s, *tBuSb*, 9H), 3.18 (d, $^1J_{\text{PH}}$ = 178 Hz, PH, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, C₆D₆) δ = 27.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 17.1 Hz, PC(CH₃)₃), 27.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.9 Hz, SbC(CH₃)₃), 29.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.0 Hz, SbC(CH₃)₃), 32.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 5.0 Hz, SbC(CH₃)₃), 32.4 (s, SbC(CH₃)₃), 34.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.0 Hz, PC(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR: (122 MHz, C₆D₆) δ = -60.4 (s, *PtBu*) ppm.

³¹P-NMR: (122 MHz, C₆D₆) δ = -60.4 (d,m, $^1J_{\text{PH}}$ = 178 Hz, *PtBu*) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 325.1036 [M + H]⁺ (ber. 325.1040); APCI(-) m/z = 323.0906 [M - H]⁻ (ber. 323.0894).

IR: $\bar{\nu}$ = 2951 (m), 2921 (m), 2845 (vs), 2708 (w), 2280 (m), 1458 (s), 1386 (w), 1361 (vs), 1260 (w), 1174 (w), 1148 (vs), 1013 (m), 936 (vw), 838 (vw), 811 (w), 800 (m), 629 (w) cm⁻¹.

6.3.3 Darstellung von [*tBu*₂AsP(Li·OEt₂)*tBu*]₂ (**3**)

0.62 g *tBu*₂AsP(H)*tBu* (2.23 mmol, 1 eq.) werden in 40 mL Et₂O gelöst. Dazu werden bei -20 °C 1.2 mL *n*BuLi-Lösung (2.5 M in *n*Hexan, 2.90 mmol, 1.3 eq.) gegeben. Die gelbe Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Feststoffes erfolgt durch Umkristallisieren aus Et₂O. Es werden 0.40 g farbloser Blöcke von Verbindung **3** mit einer Ausbeute von 71% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für C₂₄H₅₄As₂Li₂P₂): C 53.47 (53.63); H 10.89 (10.41).

¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆) δ = 1.04 (t, H₃C, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.04 Hz, 12H, 2Et₂O), 1.49 (s, *tBu*₂As, 36H), 1.59 (t, *tBuP*, J_{PH} = 5.45 Hz, 18H), 3.51 (q, OCH₂, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.04 Hz, 8H, 2Et₂O) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, C₆D₆) δ = 14.7 (s, CH₃, Et₂O), 28.7 (s, PC(CH₃)₃), 32.6 (s, AsC(CH₃)₃), 33.1 (s, AsC(CH₃)₃), 37.7 (s, PC(CH₃)₃), 65.1 (s, CH₂O, Et₂O) ppm.

³¹P{¹H}-NMR: (122 MHz, C₆D₆) δ = -52.5 (sept, $^1J_{\text{PLi}}$ = 62 Hz, *PtBu*) ppm.

³¹P-NMR: (122 MHz, C₆D₆) δ = -52.5 (sept,m, $^1J_{\text{PLi}}$ = 62 Hz, *PtBu*) ppm.

⁷Li{¹H}-NMR: (122 MHz, C₆D₆) δ = 2.57 (t, $^1J_{\text{PLi}}$ = 62 Hz) ppm.

IR: $\bar{\nu}$ = 2920 (m), 2846 (vs), 2708 (w), 2022 (vw), 1463 (s), 1416 (m), 1361 (s), 1260 (w), 1232 (m), 1154 (s), 1093 (m), 1060 (m), 1006 (s), 959 (m), 936 (m), 799 (s), 751 (m), 649 (s), 630 (m) cm^{-1} .

6.3.4 Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{SbP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)\text{tBu}]_2$ (**4**)

0.79 g $\text{tBu}_2\text{SbP}(\text{H})\text{tBu}$ (2.43 mmol, 1 eq.) werden in 40 mL Et_2O gelöst. Dazu werden bei -20°C 1.1 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M in $n\text{Hexan}$, 2.68 mmol, 1.1 eq.) gegeben. Die gelbe Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Feststoffes erfolgt durch Umkristallisieren aus Et_2O . Es werden 0.91 g gelber Blöcke von Verbindung **4** mit einer Ausbeute von 93% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Sb}_2\text{Li}_2\text{P}_2$): C 43.62 (43.54); H 8.68 (8.22).

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.05 (t, H_3C , $^3J_{\text{HH}}$ = 7.04 Hz, 12H, $2\text{Et}_2\text{O}$), 1.54 (s, tBu_2Sb , 36H), 1.63 (m, tBuP , 18H), 3.54 (q, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ = 7.06 Hz, 8H, $2\text{Et}_2\text{O}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 14.9 (s, CH_3 , Et_2O), 25.8 (s, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 32.4 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 34.0 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 39.3 (s, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 65.3 (s, CH_2O , Et_2O) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = -65.1 (sept, $^1J_{\text{PLi}}$ = 60.0 Hz, PtBu) ppm.

^{31}P -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = -65.1 (sept,m, $^1J_{\text{PLi}}$ = 60.0 Hz, PtBu) ppm.

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = 2.88 (t, $^1J_{\text{PLi}}$ = 60.0 Hz) ppm.

IR: $\bar{\nu}$ = 2956 (m), 2918 (s), 2873 (m), 2838 (vs), 1453 (s), 1384 (m), 1354 (s), 1192 (vw), 1150 (vs), 1090 (m), 1057 (s), 1008 (m), 906 (w), 836 (w), 818 (w), 799 (m), 786 (m), 568 (w), 498 (m), 431 (m) cm^{-1} .

6.3.5 Darstellung von $(\text{tBu}_2\text{As})_2\text{PtBu}$ (**5**)

0.10 g $[\text{tBu}_2\text{AsP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)\text{tBu}]_2$ (0.13 mmol, 1 eq.) werden in 10 mL Et_2O gelöst. Daraufhin werden 0.06 g tBu_2AsCl (0.26 mmol, 2 eq.) bei -78°C hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in $n\text{Pentan}$ aufgenommen und der unlösliche Rückstand durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Et_2O bei -32°C . Es werden 0.12 g von Verbindung **5** als farblose Blöcke mit einer Ausbeute von 96% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $C_{20}H_{45}As_2P$): C 50.57 (51.51); H 9.59 (9.73).

1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.51 (d, $^3J_{PH}$ = 13.8 Hz, *PtBu*, 9H), 1.51 (s, *AstBu*₂, 36H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 33.2 (d, $^3J_{CP}$ = 3.9 Hz, *AsC*(CH_3)₃), 34.3 (d, $^2J_{CP}$ = 14.0 Hz, *PC*(CH_3)₃), 36.0 (d, $^1J_{PC}$ = 39.0 Hz, *PC*(CH_3)₃), 38.8 (d, $^2J_{CP}$ = 4.0 Hz, *AsC*(CH_3)₃) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = 11.2 (s, *PtBu*) ppm.

^{31}P -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = 11.2 (dec, $^3J_{PH}$ = 14 Hz, *PtBu*) ppm.

MS: LIFDI(+) m/z = 466.1691 [M]⁺ (ber. 466.1685).

IR: $\bar{\nu}$ = 2957 (m), 2934 (m), 2876 (m), 2850 (s), 2765 (vw), 2702 (vw), 1455 (m), 1384 (w), 1356 (s), 1259 (m), 1193 (vw), 1154 (vs), 1095 (w), 1009 (s), 934 (w), 871 (vw), 802 (s), 703 (vw), 468 (vw), 420 (vw) cm^{-1} .

6.3.6 Darstellung von (*t*Bu₂Sb)₂P*t*Bu (6)

0.47 g [*t*Bu₂SbP(Li·OEt₂)*t*Bu]₂ (0.59 mmol, 1 eq.) werden in 30 mL Et₂O gelöst. Daraufhin werden 0.39 g *t*Bu₂SbCl (1.17 mmol, 2 eq.) bei −78 °C hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in *n*Pentan aufgenommen und der unlösliche Rückstand durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Toluol bei 6 °C. Es werden 0.42 g von Verbindung **6** als gelbe Blöcke mit einer Ausbeute von 84% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $C_{20}H_{45}Sb_2P$): C 41.38 (42.89); H 7.90 (8.10).

1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.53 (d, $^3J_{PH}$ = 13.1 Hz, *PtBu*, 9H), 1.55 (s, *SbtBu*₂, 36H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 33.0 (d, $^2J_{CP}$ = 3.7 Hz, *SbC*(CH_3)₃), 33.7 (d, $^3J_{CP}$ = 2.2 Hz, *SbC*(CH_3)₃), 34.8 (d, $^1J_{PC}$ = 39.6 Hz, *PC*(CH_3)₃), 35.7 (d, $^2J_{CP}$ = 12.3 Hz, *PC*(CH_3)₃) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = −24.6 (s, *PtBu*) ppm.

^{31}P -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = −24.6 (m, *PtBu*) ppm.

MS: LIFDI(+) m/z = 558.1366 [M]⁺ (ber. 558.1330).

IR: $\bar{\nu}$ = 2952 (m), 2918 (m), 2842 (s), 2764 (vw), 2704 (w), 1456 (s), 1385 (w), 1358 (s), 1260 (w), 1146 (vs), 1008 (m), 968 (w), 935 (w), 799 (m), 661 (vw), 426 (vw) cm^{-1} .

6.3.7 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{As}t\text{Bu}_2$ (**7**)

0.29 g [$t\text{Bu}_2\text{SbP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}$]₂ (0.35 mmol, 1 eq.) werden in 50 mL Et_2O gelöst. Daraufhin werden 0.16 g $t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ (0.70 mmol, 2 eq.) bei -78°C hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in n Pentan aufgenommen und der unlösliche Rückstand durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Toluol bei -32°C . Es werden 0.30 g von Verbindung **7** als gelbe Blöcke mit einer Ausbeute von 84% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{AsSbP}$): C 45.47 (46.81); H 8.81 (8.84).

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.49 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 12.9 Hz, $Pt\text{Bu}$, 9H), 1.51 (s, $\text{As}t\text{Bu}_2$, 18H), 1.53 (s, $\text{Sb}t\text{Bu}_2$, 18H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 32.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 3.8 Hz, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.0 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 36.2 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 36.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 3.6 Hz, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = -7.6 (s, $Pt\text{Bu}$) ppm.

^{31}P -NMR: (122 MHz, C_6D_6) δ = -7.6 (dec, $^3J_{\text{PH}}$ = 12.9 Hz, $Pt\text{Bu}$) ppm.

MS: LIFDI(+) m/z = 512.1530 $[\text{M}]^+$ (ber. 512.1508).

IR: $\bar{\nu}$ = 2960 (m), 2847 (m), 2704 (vw), 1457 (m), 1383 (w), 1357 (m), 1259 (s), 1145 (s), 1008 (vs), 864 (w), 797 (vs), 686 (w), 661 (w), 464 (m) cm^{-1} .

6.3.8 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{Bi}t\text{Bu}_2$ (**8**)

0.25 g $t\text{Bu}_2\text{BiCl}$ (0.70 mmol, 2 eq.) werden in 25 mL Et_2O gelöst und auf -78°C gekühlt. Daraufhin werden 0.28 g [$t\text{Bu}_2\text{SbP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}$]₂ (0.35 mmol, 1 eq.) langsam hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in n Pentan aufgenommen und der unlösliche Rückstand durch Zentrifugieren abgetrennt, es wird eine dunkelrote Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, die Nebenprodukte $t\text{Bu}_3\text{Bi}$ und $t\text{Bu}_2\text{SbP}(\text{H})t\text{Bu}$ werden im Hochvakuum bei Raumtemperatur

abgetrennt. Die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Toluol bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es werden 0.25 g von Verbindung **8** als gelbe Blöcke mit einer Ausbeute von 55% erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.56$ (s, $\text{Sb}t\text{Bu}_2$, 18H), 1.59 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.4\text{ Hz}$, PtBu , 9H), 2.16 (s, $\text{Bi}t\text{Bu}_2$, 18H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 33.7$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.3\text{ Hz}$, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 34.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.0\text{ Hz}$, $\text{BiC}(\text{CH}_3)_3$), 36.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.0\text{ Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (122 MHz, C_6D_6) $\delta = -1.83$ (s, PtBu) ppm.

^{31}P -NMR: (122 MHz, C_6D_6) $\delta = -1.83$ (m, PtBu) ppm.

MS: LIFDI(+) $m/z = 324.09600$ [$t\text{Bu}_3\text{SbPH}$] $^+$ (ber. 324.09613) (97%), 380.19189 [$t\text{Bu}_3\text{Bi}$] $^+$ (ber. 380.19111) (94%), 646.21050 [M] $^+$ (ber. 646.20954) (6%).

IR: $\bar{\nu} = 2950$ (m), 2918 (m), 2837 (vs), 2705 (w), 2215 (vw), 1457 (s), 1386 (m), 1360 (s), 1260 (w), 1136 (vs), 1010 (m), 936 (w), 798 (m), 678 (w), 482 (w) cm^{-1} .

6.3.9 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{As}(\text{Sb}(\text{PtBu})_2\text{As}t\text{Bu})$ (**9**)

0.19 g $t\text{BuSbCl}_2$ (0.76 mmol, 2 eq.) werden in 50 mL Et_2O gelöst. Daraufhin werden 0.55 g [$t\text{Bu}_2\text{AsP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}$] $_2$ (0.076 mmol, 1 eq.) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in $n\text{Pentan}$ aufgenommen und der unlösliche Rückstand durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Et_2O bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es werden 0.11 g von Verbindung **9** als orange Nadeln mit einer Ausbeute von 22% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{As}_2\text{P}_2\text{Sb}$): C 38.58 (38.80); H 6.82 (7.33).

^1H -NMR: (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.34$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.7\text{ Hz}$, PtBu , 18H), 1.42 (s, $\text{As}t\text{Bu}$, 9H), 1.47 (s, $\text{As}t\text{Bu}_2$, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, C_6D_6) $\delta = 29.0$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.0\text{ Hz}$, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 30.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.7\text{ Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 30.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.0\text{ Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 33.3 (m*, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 33.4 (s, $\text{As}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 33.9 (t, $^2J_{\text{CP}} = 12.8\text{ Hz}$, $\text{As}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 37.1 (t, $^3J_{\text{CP}} = 3.2\text{ Hz}$, $\text{As}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$) ppm.

* Wegen Überlagerung nicht auflösbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (202 MHz, C_6D_6) $\delta = -88.8$ (s, *PtBu*) ppm.

^{31}P -NMR: (202 MHz, C_6D_6) $\delta = -88.8$ (m, *PtBu*) ppm.

MS: LIFDI(+) $m/z = 574.06498$ [M-PCH] $^+$ (32%), 618.04687 [M] $^+$ (79%).

IR: $\bar{\nu} = 2945$ (w), 2925 (m), 2879 (w), 2849 (s), 2245 (w), 2228 (m), 2175 (m), 2161 (vs), 2152 (w), 2093 (w), 2025 (w), 2017 (s), 1974 (vw), 1946 (m), 1454 (m), 1385 (w), 1359 (s), 1161 (vs), 1009 (w), 805 (s), 647 (s), 568 (s), 452 (vs) cm^{-1} .

6.4 Darstellung stickstoffbasierter Interpnictogenketten

6.4.1 Darstellung von *t*BuAs(Cl)NH*t*Bu (**I**)

3.07 g *t*BuAsCl₂ (15.13 mmol, 1 eq.) werden in 40 mL Et₂O gelöst und bei 0 °C mit 3.0 mL *t*BuNH₂ (28.75 mmol, 1.9 eq.) versetzt. Die resultierende weiße Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Die Feststoffe werden durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. 2.95 g von Verbindung **I** werden als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 81% erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt. Der Siedepunkt dieser Verbindung ist im Bereich von 10⁻¹ mbar bei 20 °C, fest wird diese bei -32 °C.

Analytische Daten

¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆) δ = 1.06 (s, 9H, *t*BuAs), 1.14 (s, *t*BuN, 9H), 2.88 (bs, NH, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, C₆D₆) δ = 25.19 (s, AsC(CH₃)₃), 32.47 (s, NC(CH₃)₃), 38.36 (s, AsC(CH₃)₃), 52.90 (s, NC(CH₃)₃) ppm.

6.4.2 Darstellung von *t*BuSb(Cl)NH*t*Bu (**II**)

0.68 g *t*BuSbCl₂ (2.72 mmol, 1 eq.) werden in 20 mL Et₂O gelöst und bei -20 °C mit 0.63 mL *t*BuNH₂ (5.98 mmol, 2.2 eq.) versetzt. Die resultierende weiße Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und durch *n*Pentan ersetzt. Die Feststoffe werden durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. 0.50 g von Verbindung **II** werden als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 64% erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

Analytische Daten

¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆) δ = 1.14 (s, Sb*t*Bu, 9H), 1.15 (s, N*t*Bu, 9H), 2.95 (bs, NH, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, C₆D₆) δ = 26.5 (s, SbC(CH₃)₃), 34.5 (s, NC(CH₃)₃), 38.0 (s, SbC(CH₃)₃), 52.9 (s, NC(CH₃)₃) ppm.

IR: $\bar{\nu}$ = 2958 (s), 2925 (m), 2854 (m), 1463 (s), 1365 (s), 1213 (vs), 1160 (s), 1010 (vw), 956 (s), 797 (w), 771 (m), 657 (w), 483 (m), 423 (m) cm⁻¹.

6.4.3 Darstellung von $(t\text{BuN}(\text{H})\text{As})_2(\text{N}t\text{Bu})_2$ (III)

Bei der Synthese von Verbindung **I** tritt Kondensation zu $(t\text{BuNAsN}t\text{BuH})_2$ bei einem Überschuss von $t\text{BuNH}_2$ und im Vakuum auf. Verbindung **III** wurde von VETTER *et al.* das erste mal beschrieben, bis auf Schmelz- und Siedepunkt aber nicht weiter charakterisiert.^[116]

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.24$ (s, $t\text{BuNH}$, 18H), 1.40 (s, $t\text{BuN}$, 18H), 2.63 (s, NH , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 33.2$ (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 (s, $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$), 52.4 (s, $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$), 54.4 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

6.4.4 Darstellung von $t\text{BuAs}(\text{Cl})\text{NH}i\text{Pr}$ (IV)

Die Synthese ist analog zu der aus **I**. $t\text{BuAsCl}_2$: 1.02 g, 5.0 mmol, 1 eq.; $i\text{PrNH}_2$: 1.02 mL, 9.59 mmol, 1.9 eq. 0.90 g von Verbindung **IV** werden als Feststoff mit einer Ausbeute von 79% erhalten, der ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wird.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.99$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.42$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 3H), 1.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.51$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 3H), 1.05 (s, $\text{As}t\text{Bu}$, 9H), 2.62 (bs, NH , 1H), 3.28 (okt, $^3J_{\text{HH}} = 6.44$ Hz, NCH , 1H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 25.2$ (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 25.9, 26.2 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 38.7 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 48.6 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

6.4.5 Darstellung von $t\text{BuSb}(\text{Cl})\text{NH}i\text{Pr}$ (V)

4.67 g $t\text{BuSbCl}_2$ (18.70 mmol, 1 eq.) werden in 100 mL Et_2O gelöst und bei -20°C mit 3.37 mL $i\text{PrNH}_2$ (39.28 mmol, 2.1 eq.) versetzt. Die resultierende weiße Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für weitere 2 h gerührt. Die Feststoffe werden durch Filtration abgetrennt, zwei Mal mit 25 mL $n\text{Pentan}$ gewaschen und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. 2.57 g von Verbindung **V** werden als Feststoff mit einer Ausbeute von 50% erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.01 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.30 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 3H), 1.04 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.27 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 3H), 1.14 (s, SbtBu , 9H), 2.66 (bs, NH , 1H), 3.36 (okt, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.50 Hz, NCH , 1H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 26.6 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 27.7 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 38.8 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 49.1 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

6.4.6 Darstellung von $t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ (10)

5.20 g $t\text{BuAs}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$ (21.72 mmol, 1 eq.) werden in 100 mL Et_2O gelöst und bei -78°C langsam mit 1.72 g $t\text{BuNHLi}$ (21.72 mmol, 1 eq.) versetzt. Die resultierende weiße Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und durch n Pentan ersetzt. Die Feststoffe werden durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation im statischen Vakuum (69°C , 1 mmHg). Es werden 2.72 g von **10** mit einer Ausbeute von 45% als farbloses Öl erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.05 (s, $t\text{BuAs}$, 9H), 1.17 (bs, NH , 2H), 1.22 (s, $t\text{BuN}$, 18H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 25.70 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 33.20 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 33.61 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 51.38 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 277.1616 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\bar{\nu}$ = 2960 (vs), 2858 (m), 2273 (vw), 1471 (m), 1389 (m), 1361 (s), 1299 (w), 1261 (m), 1212 (vs), 1097 (m), 1012 (m), 945 (m), 853 (w), 801 (m), 769 (m), 662 (w), 576 (w), 529 (m), 471 (w) cm^{-1} .

6.4.7 Darstellung von $t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ (11)

Die Darstellung ist analog zu der von **10**. $t\text{BuSb}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$: 2.69 g, 9.39 mmol, 1 eq.; $t\text{BuNHLi}$: 0.74 g, 9.39 mmol, 1 eq. Die Aufreinigung geschieht durch fraktionierte Destillation im statischen Vakuum (49°C , 10^{-3} mbar) um 1.24 g von **11** mit einer Ausbeute von 41% zu erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.14 (s, *SbtBu*, 9H), 1.18 (s, *NH*, 2H), 1.24 (s, *NtBu*, 18H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 27.1 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 30.8 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 51.5 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 323.1440 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\bar{\nu}$ = 2954 (vs), 2849 (s), 1460 (s), 1387 (v), 1360 (s), 1260 (vv), 1208 (vs), 1161 (m), 1095 (v), 1009 (v), 949 (s), 798 (m), 763 (m), 650 (m), 507 (v), 462 (v) cm^{-1} .

6.4.8 Darstellung von $t\text{BuAs}(\text{NH}i\text{Pr})_2$ (12)

Die Darstellung ist analog zu der von **10**. $t\text{BuAs}(\text{Cl})\text{NH}i\text{Pr}$: 0.90 g, 3.99 mmol, 1 eq.; $i\text{PrNHLi}$ 0.26 g, 3.99 mmol, 1 eq.; 25 mL Et_2O . Die Aufreinigung geschieht durch fraktionierte Destillation im statischen Vakuum (44 °C, 1 mmHg) um 0.16 g von **12** mit einer Ausbeute von 16% zu erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.06 (s, *AstBu*, 9H), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.54 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.33 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 3.25 (okt, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.24 Hz, *NCH*, 2H) ppm.

Die Protonen am Stickstoff sind wegen Überlagerungen nicht genau detektierbar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 25.9 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 26.9, 27.4 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 33.7 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 47.5 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 190.05715 $[\text{M}-\text{NH}i\text{Pr}]^+$ (100%); 247.1150 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (14%); 249.1306 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (15%).

IR: $\bar{\nu}$ = 3348 (vw), 2958 (vs), 2930 (s), 2889 (m), 2859 (m), 1460 (m), 1375 (s), 1361 (s), 1329 (m), 1290 (w), 1163 (vs), 1125 (s), 1011 (w), 972 (s), 832 (m), 803 (w), 710 (m), 532 (m), 450 (m) cm^{-1} .

6.4.9 Darstellung von $t\text{BuSb}(\text{NH}i\text{Pr})_2$ (13)

Die Darstellung ist analog zu der von **10**. $t\text{BuSb}(\text{Cl})\text{NH}i\text{Pr}$: 2.57 g, 9.42 mmol, 1 eq.; $i\text{PrNHLi}$: 0.61 g, 9.42 mmol, 1 eq; 20 mL Et_2O . Die Aufreinigung geschieht durch fraktionierte Destillation im statischen Vakuum (33 °C, 1 mmHg) um 1.17 g von **13** als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 42% zu erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 1.04 (s, NH , 2H), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.20 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 1.14 (s, SbtBu , 9H), 3.33 (okt, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.29 Hz, NCH , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 27.5 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 28.7, 28.9 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 32.4 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 50.0 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 295.1126 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\bar{\nu}$ = 3343 (vw), 2953 (vs), 2920 (m), 2849 (s), 2709 (vw), 2608 (vw), 1460 (m), 1374 (m), 1360 (s), 1327 (w), 1278 (w), 1159 (vs), 1111 (s), 1009 (w), 972 (s), 937 (m), 828 (m), 799 (m), 766 (vw), 701 (m), 654 (m), 585 (m), 505 (m), 430 (s) cm^{-1} .

6.4.10 Darstellung von $t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NH}i\text{Pr})$ (14)

Die Darstellung ist analog zu der von **10**. $t\text{BuAs}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$: 0.80 g, 3.34 mmol, 1 eq.; $i\text{PrNHLi}$: 0.22 g, 3.34 mmol, 1 eq.; 20 mL Et_2O . 2.72 g konnten von Verbindung **14** als gelbes Öl mit quantitativen Ausbeuten erhalten werden.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 0.97 (bs, $\text{HNCH}(\text{CH}_3)_2$, 1H), 1.06 (s, $t\text{BuAs}$, 9H), 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.27 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 3H), ca 1.1* (bs, 1H, $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$), 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.18 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 3H), 1.22 (s, $t\text{BuN}$, 9H), 3.25 (okt, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.09 Hz, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCN}$, 1H) ppm.

*Die chemische Verschiebung ist wegen Überlagerungen der Signale von $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$ mit beiden $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ -Signalen nicht genau detektierbar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 25.8 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 26.7, 27.18 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 33.3 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 33.6 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 47.07 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 50.7 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 263.1464 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\bar{\nu}$ = 3347 (vw), 2959 (vs), 2931 (s), 2890 (m), 2859 (m), 1460 (s), 1361 (vs), 1290 (w), 1260 (m), 1218 (vs), 1165 (s), 1100 (m), 1013 (m), 973 (m), 949 (m), 872 (vw), 832 (w), 802 (s), 770 (m), 703 (m), 530 (m), 469 (w), 437 (w) cm^{-1} .

6.4.11 Darstellung von $t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NH}i\text{Pr})$ (15)

Die Darstellung ist analog zu der von **10**. $t\text{BuSb}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$: 4.03 g, 14.05 mmol, 1 eq.; $i\text{PrNHLi}$: 0.91 g, 14.05 mmol, 1 eq. Die Aufreinigung geschieht durch fraktionierte De-

stillation im statischen Vakuum (54 °C, 10⁻³ mbar) um 1.55 g von **15** als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 36% zu erhalten.

Analytische Daten

¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆) δ = 0.96 (bs, HNCH(CH₃)₂, 1H), 1.14 (d, ³J_{HH} = ca. 6 Hz*, NCH(CH₃)₂, 3H), 1.14 (d, ³J_{HH} = ca. 6 Hz*, NCH(CH₃)₂, 3H), 1.14 (s, SbtBu, 9H), 1.17 (bs, HNC(CH₃)₃, 1H), 1.23 (s, NtBu, 9H), 3.35 (okt, ³J_{HH} = 6.30 Hz, NCH, 1H) ppm. *Wegen Überlagerungen ist die chemische Verschiebung der Signale nicht genau detektierbar.

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, C₆D₆) δ = 27.3 (s, SbC(CH₃)₃), 28.6, 28.7 (s, NCH(CH₃)₂), 31.5 (s, SbC(CH₃)₃), 35.0 (s, NC(CH₃)₃), 47.9 (s, NCH(CH₃)₂), 51.2 (s, NC(CH₃)₃) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 309.1283 [M+H]⁺.

IR: $\bar{\nu}$ = 3343 (vw), 2954 (vs), 2922 (s), 2897 (m), 2850 (s), 2709 (vw), 1460 (s), 1361 (vs), 1330 (w), 1279 (w), 1212 (vs), 1160 (vs), 1111 (m), 1009 (w), 952 (s), 829 (w), 799 (m), 764 (m), 652 (m), 500 (m), 461 (m), 431 (m) cm⁻¹.

6.4.12 Darstellung von tBuSb(NH*i*Pr)(N*i*Pr₂) (**16**)

Die Darstellung ist analog zu der von **10**. tBuSb(Cl)NH*i*Pr: 1.19 g, 4.38 mmol, 1 eq.; *i*Pr₂NLi: 0.47 g, 4.38 mmol, 1 eq. Die Aufreinigung geschieht durch fraktionierte Destillation im dynamischen Vakuum (35 °C, 10⁻³ mbar) um 0.26 g von **16** als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 18% zu erhalten.

Analytische Daten

¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆) δ = 1.14-1.21* (s, NH, 1H), 1.14-1.21 (m, NCH(CH₃)₂, 18H), 1.16 (s, SbtBu, 9H), 3.32 (okt, ³J_{HH} = 6.27 Hz, HNCH, 1H), 3.47 (sept, ³J_{HH} = 6.60 Hz, NCH, 2H) ppm.

*Wegen Überlagerung der Signale nicht genau detektierbar.

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, C₆D₆) δ = 26.8, 27.6, 28.5 (s, NCH(CH₃)₂), 28.6 (s, SbC(CH₃)₃), 33.1 (s, SbC(CH₃)₃), 47.3 (s, NCH(CH₃)₂), 48.3 (s, HNCH(CH₃)₂) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 337.1598 [M+H]⁺.

IR: $\bar{\nu}$ = 3350 (vw), 3185 (vw), 2952 (vs), 2921 (m), 2848 (m), 2707 (vw), 2599 (vw), 1459 (m), 1377 (m), 1359 (s), 1278 (w), 1261 (w), 1184 (m), 1168 (vs), 1150 (s), 1113

(s), 1052 (w), 1014 (m), 973 (m), 930 (s), 824 (m), 797 (m), 735 (vw), 709 (w), 652 (w), 595 (vw), 473 (w), 427 (m) cm^{-1} .

6.4.13 Darstellung von $[t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})]_2$ (**17**)

In 25 mL Et_2O werden 0.75 g $t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ (2.71 mmol, 1 eq.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Dazu werden langsam 1.1 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M in $n\text{Hexan}$, 2.71 mmol, 1 eq.) gegeben. Die gelbe Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisation aus Et_2O bei -32°C . 0.43 g von **17** werden als farblose Plättchen mit einer Ausbeute von 56% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Li}_2\text{N}_4\text{As}_2$): C 50.36 (51.07); H 9.80 (10.00); N 10.50 (9.93).

^1H -NMR: (500 MHz, C_6D_6) δ = 1.13 (s, $t\text{BuAs}$, 18H), 1.19 (s, $t\text{BuNH}$, 9H), 1.16 (s, NH , 2H), 1.51 (s, $t\text{BuNLi}$, 18H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, C_6D_6) δ = 28.2 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 32.5 (s, $\text{LiNC}(\text{CH}_3)_3$), 32.7 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 37.2 (s, $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$), 51.8 (s, $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$), 54.6 (s, $\text{LiNC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^7Li -NMR: (194 MHz, C_6D_6) δ = 2.14 (s) ppm.

MS: LIFDI(+) m/z = 564.32801 $[\text{M}]^+$.

IR: $\bar{\nu}$ = 2955 (m), 2850 (m), 1467 (m), 1360 (m), 1344 (w), 1260 (w), 1207 (m), 1176 (m), 1018 (m), 939 (m), 925 (m), 908 (m), 799 (m), 755 (vs), 707 (s), 609 (s), 517 (m), 461 (m) cm^{-1} .

6.4.14 Darstellung von $[t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})]_2$ (**18**)

Die Darstellung ist analog zu der von **17**. $t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})_2$: 0.71 g, 2.21 mmol, 1 eq.; 0.97 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M in $n\text{Hexan}$), 2.43 mmol, 1.1 eq. Die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisation aus Et_2O bei -32°C . 0.18 g von **18** werden als farblose Plättchen mit einer Ausbeute von 24% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Sb}_2$): C 43.40 (43.80); H 8.38 (8.58); N 8.59 (8.51).

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.88$ (bs, 2H, NH), 1.20 (s, 18H, $\text{HN}t\text{Bu}$), 1.24 (s, 18H, $\text{Sb}t\text{Bu}$), 1.53 (s, 18H, $\text{LiN}t\text{Bu}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 29.1$ (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 29.6 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 33.7 (s, $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$), 39.4 (s, $\text{LiNC}(\text{CH}_3)_3$), 51.6 (s, $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (s, $\text{LiNC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^7Li -NMR: (194 MHz, C_6D_6) $\delta = 2.45$ (s) ppm.

MS: LIFDI(+) $m/z = 656.28901$ $[\text{M}]^+$.

IR: $\bar{\nu} = 2949$ (s), 2841 (m), 1460 (m), 1390 (w), 1359 (m), 1347 (m), 1205 (m), 1173 (s), 1016 (w), 927 (s), 911 (m), 799 (m), 750 (m), 724 (vs), 673 (vs), 583 (vs), 501 (m), 471 (s), 452 (s) cm^{-1} .

6.4.15 Darstellung von $[\text{tBuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}i\text{PrLi})]_2$ (**19**)

Die Darstellung ist analog zu der von **17**. $t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}H\text{Pr})$: 1.85 g, 7.05 mmol, 1 eq.; 2.82 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M in $n\text{Hexan}$), 7.05 mmol, 1 eq. Die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Et_2O bei -32°C . 0.32 g von **19** werden als farblose Plättchen mit einer Ausbeute von 17% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{Li}_2\text{N}_4\text{As}_2$): C 48.72 (49.26); H 9.45 (9.77); N 10.36 (10.45).

Erstes Konformer:

^1H -NMR: (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.09$ (s, $t\text{BuAs}$, 18H), 1.18 (s, $t\text{BuN}$, 18H), 1.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.40$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.15$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 3.60 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.29$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCN}$, 2H) ppm.

Die chemische Verschiebung des NH -Protons konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, C_6D_6) $\delta = 26.7$ (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 30.1 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 31.6 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 32.5 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 34.0 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 51.5 (s, $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$), 53.0 (s, $\text{LiNCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Zweites Konformer:

^1H -NMR: (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.10$ (s, $t\text{BuAs}$, 18H), 1.16 (s, $t\text{BuN}$, 18H), 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.40$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 3.76 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCN}$, 2H) ppm.

Die chemische Verschiebung des NH-Protons konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, C_6D_6) $\delta = 27.2$ (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 30.4 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 32.6 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 32.7 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 33.3 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 51.6 (s, $\text{HNC}(\text{CH}_3)_3$), 52.1 (s, $\text{LiNCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Beide Konformere:

^7Li -NMR: (194 MHz, C_6D_6) $\delta = 2.21$ (s), 2.43 (s) ppm.

IR: $\bar{\nu} = 2949$ (vs), 2851 (m), 2591 (vw), 1455 (m), 1359 (s), 1333 (w), 1249 (w), 1210 (m), 1167 (m), 1150 (m), 1122 (vs), 1019 (w), 1006 (m), 967 (vs), 935 (m), 913 (m), 817 (m), 797 (m), 758 (s), 721 (w), 692 (s), 607 (s), 517 (m), 481 (vs), 463 (m), 444 (m), 412 (m) cm^{-1} .

6.4.16 Darstellung von ***t*BuNHAs*t*BuPtBu₂ (20)**

0.65 g *t*Bu₂PH (4.43 mmol, 1 eq.) werden in 25 mL Et₂O gelöst. Anschließend werden 1.8 mL *n*BuLi 2.5 M in *n*Hexan (4.43 mmol, 1 eq.) bei 0 °C hinzugegeben, die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht. Diese Suspension wird bei 0 °C langsam zu 1.06 g *t*BuAs(Cl)NH*t*Bu (4.32 mmol, 1. eq.), gelöst in 25 ml Et₂O, gegeben. Die resultierende Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und durch *n*Pentan ersetzt. Die Feststoffe werden durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Destillation im dynamischen Hochvakuum im Luftbad (150 °C, 10⁻³ mbar). Es werden 1.45 g von **20** mit einer Ausbeute von 96% als farbloses Öl erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.96$ (bs, NH, 1H), 1.21 (s, *t*BuN, 9H), 1.27 (s, *t*BuAs, 9H), 1.40 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10\text{--}12$ Hz, *t*Bu₂P, 18H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 29.99$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 32.40 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.14$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 32.63 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.78$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 32.99 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 33.50 (s, $^2J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 36.56 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38.9$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 52.56 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (122 MHz, C_6D_6) $\delta = 43.7$ (s) ppm.

^{31}P -NMR: (122 MHz, C_6D_6) $\delta = 43.7$ (ud, $^3J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz) ppm.

MS: APCI(+) $m/z = 350.1949$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. LIFDI(+) $m/z = 459.10205$ $[\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{As}_2\text{N}_2\text{P}_2]^+$.

IR: $\bar{\nu} = 2957$ (m), 2887 (m), 2856 (m), 2705 (vw), 1461 (m), 1386 (w), 1360 (vs), 1259

(w), 1212 (s), 1165 (s), 1011 (m), 939 (m), 855 (w), 802 (vs), 768 (m), 693 (w), 603 (m), 561 (w), 428 (s) cm^{-1} .

6.4.17 Darstellung von $[\text{tBuAsNHLi} \cdot 2\text{thf}]_2$ (**21**)

In 15 mL THF werden 0.41 g $\text{tBu}_2\text{AsNH}_2$ (1.97 mmol, 1 eq.) gelöst und anschließend bei -78°C langsam mit 0.8 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M in $n\text{Hexan}$, 1.97 mmol, 1 eq.) versetzt. Die farblose Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht, danach wird das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisieren aus THF bei -32°C . 0.24 g an farblosen Nadeln von **21** werden mit einer Ausbeute von 17% isoliert.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{Li}_2\text{N}_2\text{As}_2$): C 44.18 (45.52); H 8.73 (9.07); N 6.65 (6.63).

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = -0.34$ (bs, NH , 2H), 1.26 (s, tBu_2As , 36H), 1.42 (m, CH_2 , thf, 8H), 3.62 (m, OCH_2 , thf, 8H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 25.7$ (s, C_2 , thf), 29.4 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 34.4 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 68.1 (s, OCH_2 , thf) ppm.

^7Li -NMR: (122 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.73$ (s) ppm.

MS: LIFDI(+) $m/z = 222.08$ [$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{AsNO}$] $^+$.

IR: $\bar{\nu} = 3211$ (vw, N-H), 2972 (m), 2925 (m), 2874 (m), 2846 (s), 2701 (vw), 1618 (w), 1579 (vw), 1465 (m), 1379 (vw), 1359 (m), 1314 (w), 1205 (m), 1163 (m), 1047 (s), 1008 (m), 977 (vw), 898 (m), 799 (m), 683 (s), 633 (m), 606 (m), 546 (vw), 489 (s), 415 (w) cm^{-1} .

6.4.18 Darstellung von $[\text{tBuSbNHLi} \cdot 2\text{thf}]_2$ (**22**)

Es werden 0.66 mL TMEDA (4.38 mmol, 2.2 eq.) und 0.41 g $\text{tBu}_2\text{SbNH}_2$ (1.99 mmol, 1 eq.) bei Raumtemperatur in 25 mL THF gelöst und bei -78°C mit 0.8 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M in $n\text{Hexan}$, 1.9 mmol, 2.2 eq.) versetzt. Die gelbe Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht, danach wird das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung geschieht durch Umkristallisieren aus THF bei -32°C . 0.47 g an farblosen Nadeln von **22** werden mit einer Ausbeute von 36% isoliert.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $C_{16}H_{38}Li_2N_2Sb_2$): C 36.99 (37.25); H 7.06 (7.42); N 5.51 (5.43).

1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6 /THF) $\delta = -1.12$ (bs, *NH*, 2H), 1.20 (s, *tBu*₂Sb, 36H), 1.53 (t, $^3J_{HH} = 6.32$ Hz, *CH*₂, thf, 8H), 2.09 (s, *CH*₃, tmeda), 2.25 (s, *CH*₂, tmeda), 3.56 (t, $^3J_{HH} = 6.42$ Hz, *OCH*₂, thf, 8H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6 /THF) $\delta = 25.8$ (s, *CH*₂, thf), 30.7 (s, SbC(*CH*₃)₃), 31.5 (s, SbC(*CH*₃)₃), 46.1 (s, tmeda) 58.4 (s, tmeda), 67.9 (s, *OCH*₂, thf) ppm.

7Li -NMR: (122 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.69$ (s) ppm.

1H -NMR: (300 MHz, thf-d₈) $\delta = -0.94$ (bs, *NH*, 2H), 1.10 (s, *tBu*₂Sb, 36H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, thf-d₈) $\delta = 28.01$ (s, SbC(*CH*₃)₃), 30.5 (s, SbC(*CH*₃)₃) ppm.

7Li -NMR: (122 MHz, thf-d₈) $\delta = 1.59$ (s) ppm.

IR: $\bar{\nu} = 2918$ (m), 2841 (s), 1617 (m), 1460 (m), 1360 (m), 1315 (w), 1247 (w), 1203 (m), 1152 (m), 1048 (w), 1008 (m), 974 (m), 798 (m), 581 (s), 463 (s) cm^{-1} .

6.4.19 Darstellung von *tBu*₂AsNHSb*tBu*₂ (23)

0.17 g [*tBu*AsNHLi·2thf]₂ (0.24 mmol, 1 eq.) werden in 10 mL Et₂O gelöst. Dazu wird bei $-78^\circ C$ 0.13 g *tBu*₂SbCl (0.47 mmol, 2 eq.), gelöst in 10 mL Et₂O, gegeben. Die resultierende weiße Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und durch *n*Pentan ersetzt. Die Feststoffe werden durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Benzol. Es werden 0.12 g von farblosen Nadeln an **23** mit einer Ausbeute von 66% erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $C_{16}H_{37}NSbAs$): C 42.99 (43.66); H 8.06 (8.47); N 3.10 (3.18).

1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.78$ (bs, *NH*, 1H), 1.19 (s, *tBu*₂As, 18H), 1.27 (s, *tBu*₂Sb, 18H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 28.9$ (s, AsC(*CH*₃)₃), 29.9 (s, SbC(*CH*₃)₃), 34.4 (s, SbC(*CH*₃)₃), 37.0 (s, AsC(*CH*₃)₃) ppm.

MS: APCI(+) $m/z = 325.9844$ [$C_8H_{20}AsNSb$]⁺ (100%); 440.1253 [$M+H$]⁺ (80%).

IR: $\bar{\nu} = 2961$ (m), 2924 (m), 2847 (s), 1464 (m), 1360 (s), 1259 (s), 1157 (m), 1090 (s), 1012 (s), 941 (vw), 865 (w), 797 (vs), 708 (s), 504 (vw) cm^{-1} .

6.4.20 Darstellung von (*t*Bu₂As)₂NH (24)

Die Darstellung geschieht aus Kondensation von *t*Bu₂AsNH₂ bei einer erhöhten Temperatur von etwas mehr als 50 °C im dynamischen Vakuum.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für C₁₆H₃₇NAs₂): C 48.72 (48.86); H 9.25 (9.48); N 3.40 (3.56).

¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆) δ = 1.04 (bs, *NH*, 1H), 1.21 (s, *tBu*₂As, 18H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, C₆D₆) δ = 29.1 (s, AsC(*CH*₃)₃), 37.1 (s, AsC(*CH*₃)₃) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 280.0022 [C₈H₂₀As₂N]⁺ (84%); 394.1431 [M+H]⁺ (100%).

IR: $\bar{\nu}$ = 3357 (vw), 2965 (m), 2928 (m), 2882 (m), 2853 (s), 2704 (vw), 1464 (m), 1387 (w), 1360 (s), 1260 (m), 1166 (s), 1094 (m), 1014 (s), 936 (m), 863 (vw), 800 (s), 734 (vs), 530 (m) cm⁻¹.

6.5 Darstellung von Gruppe 13/15-Addukten primärer Arsa- und Stibaamine mit Trielen

6.5.1 Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{AsN(H)AlEt}_2]_2$ (**25**)

Es werden 0.41 g $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (2.00 mmol, 1 eq.) in 10 mL *n*Pentan gelöst und anschließend bei -20°C langsam mit 0.23 g AlEt_3 (2.00 mmol, 1 eq.) versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Bei -32°C werden nach einigen Tagen 0.13 g der Verbindung **25** mit einer Ausbeute von 23% als farblose Nadeln erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{As}_2\text{Al}_2\text{N}_2$): C 49.40 (49.83); H 9.79 (10.11); N 4.59 (4.84).

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 0.39 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, CH_2Al , 4H), 0.66 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, CH_2Al , 4H), 1.16 (s, $\text{As}t\text{Bu}_2$, 36H), 1.35 (t, AlCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz, 6H), 1.38 (t, AlCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ = 8.5 Hz, 6H), 1.43 (br s, NH , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 2.25 (s, AlCH_2CH_3), 3.90 (s, AlCH_2CH_3), 9.53 (s, AlCH_2CH_3), 9.80 (s, AlCH_2CH_3), 29.56 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 36.95 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: LIFDI(+) m/z = 549.22432 $[\text{M-Et}]^+$.

IR: $\bar{\nu}$ = 3255 (vw), 2930 (w), 2888 (m), 2857 (m), 1466 (w), 1412 (w), 1365 (w), 1261 (w), 1162 (m), 1069 (m), 1014 (m), 991 (m), 953 (w), 929 (w), 797 (s), 640 (vs), 604 (s), 555 (s), 471 (m) cm^{-1} .

6.5.2 Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{AsN(H)GaEt}_2]_2$ (**26**)

0.81 g $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (3.95 mmol, 1 eq.) werden mit 0.62 g GaEt_3 (3.95 mmol, 1 eq.) versetzt und auf 130°C erwärmt, bis farblose Kristalle erhalten werden. Diese werden in wenig Toluol aufgenommen, bei -32°C werden nach einigen Tagen 0.28 g der Verbindung **26** mit einer Ausbeute von 21% als farblose Nadeln erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{As}_2\text{Ga}_2\text{N}_2$): C 43.32 (43.41); H 8.51 (8.80); N 4.32 (4.22).

^1H -NMR: (500 MHz, C_6D_6) δ = 0.75 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.09$ Hz, 4H, GaCH_2), 1.14 (s, 36H, *AstBu*), 1.19 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.00$ Hz, 4H, GaCH_2), 1.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.98$ Hz, 6H, GaCH_2CH_3), 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.10$ Hz, 6H, GaCH_2CH_3), 1.71 (s, 2H, *NH*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, C_6D_6) δ = 6.1, 8.1 (s, GaCH_2), 10.5, 10.6 (s, GaCH_2CH_3), 29.5 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 36.5 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: LIFDI(+) m/z = 633.11204 $[\text{M-Et}]^+$.

IR: $\bar{\nu}$ = 2934 (s), 2888 (m), 2859 (s), 1463 (w), 1420 (w), 1364 (m), 1260 (w), 1237 (vw), 1163 (m), 1078 (m), 1002 (m), 813 (s), 798 (s), 659 (s), 637 (w), 595 (vs), 552 (s), 496 (w), 472 (m) cm^{-1} .

6.5.3 Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{AsN(H)InEt}_2]_2$ (**27**)

Es werden 0.41 g $\text{tBu}_2\text{AsNH}_2$ (1.98 mmol, 1 eq.) in 10 mL *n*Pentan gelöst und anschließend bei -20°C langsam mit 0.41 g $\text{InEt}_3 \cdot 1/13\text{Et}_2\text{O}$ (1.98 mmol, 1 eq.) versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Lösung wird aufkonzentriert, bei -32°C werden nach einigen Tagen 0.20 g der Verbindung **27** mit einer Ausbeute von 21% als farblose, verwachsene Nadeln erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{As}_2\text{In}_2\text{N}_2$): C 37.81 (38.22); H 7.72 (7.75); N 3.73 (3.71).

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) δ = 0.86 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, InCH_2 , 4H), 1.13 (s, *AstBu*₂, 36H), 1.29 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, InCH_2 , 4H), 1.37 (br s, *NH*, 2H), 1.55 (t, InCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 6H), 1.62 (t, InCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) δ = 9.02 (s, InCH_2), 10.60 (s, InCH_2), 12.46 (s, InCH_2CH_3), 12.96 (s, InCH_2CH_3), 29.17 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 36.21 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: LIFDI(+) m/z = 725.07378 $[\text{M-Et}]^+$.

IR: $\bar{\nu}$ = 2926 (m), 2902 (m), 2856 (s), 2725 (vw), 1465 (m), 1419 (v), 1363 (m), 1259 (m), 1229 (v), 1162 (m), 1011 (m), 920 (m), 856 (m), 797 (s), 755 (m), 638 (s), 600 (vs), 487 (m), 429 (vs) cm^{-1} .

6.5.4 Darstellung von $(\text{tBu}_2(\text{BH}_3)\text{AsNH})_2\text{BH}$ (**28**)

Es werden 0.95 g $\text{tBu}_2\text{AsNH}_2$ (4.61 mmol, 2 eq.) in 25 mL Et_2O gelöst und anschließend bei 0°C langsam mit 0.53 g $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ (6.91 mmol, 3 eq.) versetzt. Die orange-braune Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der orange-braune

Feststoff wird durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel und SMe_2 werden im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Bei -32°C werden nach einigen Tagen 0.84 g der Verbindung **28** mit einer Ausbeute von 82% als farblose Nadeln erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (500 MHz, C_6D_6) δ = 0.95 (bs, AstBu_2 , 18H), 1.29 (bs, AstBu_2 , 18H), 1.48–2.16 (b, BH_3 , 6H), 2.64 (bs, BH , 1H), 4.85 (bs, NH , 2H) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: (500 MHz, C_6D_6) δ = 0.95 (bs, AstBu_2 , 18H), 1.29 (bs, AstBu_2 , 18H), 1.63 (bs, BH_3 , 3H), 1.71 (bs, BH_3 , 3H), 2.64 (bs, BH , 1H), 4.85 (bs, NH , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, C_6D_6) δ = 26.83/27.50 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 38.91 (s, $\text{AsC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) ppm.

^{11}B -NMR: (160 MHz, C_6D_6) δ = -38.2 (q, $^1J_{\text{BH}} = 92\text{ Hz}$, BH_3), -37.3 (q, $^1J_{\text{BH}} = 93\text{ Hz}$, BH_3), 32.4 (bd*, $^1J_{\text{BH}} = \text{ca. } 92\text{ Hz}$, BH) ppm.

* Aufgrund ungenauer Auflösung.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (160 MHz, C_6D_6) δ = -38.2 , -37.4 (bs, BH_3), 32.4 (s, BH) ppm.

MS: APCI(+) m/z = 421.1710 $[\text{M}-\text{B}_2\text{H}_5]^+$ 100%, 363.0927 $[\text{M}-\text{B}_2\text{H}_6-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ 23%.

IR: $\bar{\nu}$ = 3373 (w), 3341 (m), 3341 (m), 3250 (vw), 2958 (w), 2939 (w), 2896 (w), 2866 (w), 2542 (vw), 2414 (m), 2353 (m), 1603 (vw), 1469 (m), 1431 (m), 1393 (s), 1369 (s), 1317 (w), 1261 (m), 1230 (w), 1209 (w), 1171 (m), 1139 (w), 1104 (m), 1051 (vs), 1017 (s), 937 (vw), 897 (w), 866 (vw), 801 (s), 788 (s), 727 (m), 631 (m), 563 (m), 545 (m), 481 (m), 457 (m), 408 (vw) cm^{-1} .

6.5.5 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_2\text{NHAstBu}_2$ (**29**)

Es werden 0.47 g $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (2.31 mmol, 2 eq.) in 20 mL n Pentan gelöst und anschließend bei -20°C langsam mit 0.23 g $\text{Al}t\text{Bu}_3$ (1.16 mmol, 1 eq.) versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Bei 4°C werden nach einigen Tagen 0.32 g der Verbindung **29** mit einer Ausbeute von 51% als farblose Nadeln erhalten.

Analytische Daten

Elementaranalyse: [%] gef. (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{57}\text{As}_2\text{AlN}_2$): C 52.01 (52.36); H 10.66 (10.44); N 4.85 (5.09).

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.21$ (s, AstBu_2 , 36H), 1.43 (s, AltBu_2 , 18H), 1.82 (bs, NH , 1H), 2.07 (bs, NH_2 , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 16.6$ (bs, $\text{AlC}(\text{CH}_3)_3$), 29.4 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 32.3 (s, $\text{AlC}(\text{CH}_3)_3$), 37.5 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: LIFDI(+) $m/z = 393.14090$ [$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{AsN}_2\text{Al}_2$] $^+$ (65%). APCI(+) $m/z = 541.1464$ [$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{As}_2\text{N}_2\text{AlK}$] $^+$ (27%).

IR: $\bar{\nu} = 3312$ (vw), 2927 (m), 2854 (w), 2831 (vs), 2703 (w), 1504 (vw), 1464 (s), 1386 (w), 1361 (m), 1260 (m), 1165 (m), 1115 (w), 1067 (vw), 1012 (w), 1000 (m), 946 (w), 933 (m), 808 (vs), 736 (m), 614 (s), 564 (m), 493 (vw), 447 (w) cm^{-1} .

6.5.6 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_3$ (**30**)

Es werden 0.31 g $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$ (1.24 mmol, 1 eq.) in 15 mL n Pentan gelöst und anschließend bei -78°C langsam mit 1.24 mL $\text{Al}t\text{Bu}_3$ -Lösung (1 M in n Hexan, 1.24 mmol, 1 eq.) versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Bei -32°C werden nach einigen Tagen 0.46 g der Verbindung **30** mit einer Ausbeute von 82% als farblose Nadeln erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.95$ (s, SbtBu_2 , 18H), 1.36 (s, $\text{Al}t\text{Bu}_3$, 36H), ca. 1.37 (bs, NH_2 , 2H) ppm.

Die chemische Verschiebung der Protonen am Stickstoff kann aufgrund Überlagerung mit dem Singulett bei 1.36 ppm nicht genau angegeben werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 17.4$ (bs, $\text{AlC}(\text{CH}_3)_3$), 29.2 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$), 33.3 (s, $\text{AlC}(\text{CH}_3)_3$), 36.4 (s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: LIFDI(+) $m/z = 349.13200$ [$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{16}$] $^+$ (100%), 725.28337 [$2\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{29}$] $^+$ (41%).

IR: $\bar{\nu} = 3327$ (vw), 3309 (w), 3251 (vw), 2919 (s), 2858 (m), 2816 (vs), 2723 (w), 2693 (w), 1501 (w), 1463 (s), 1368 (m), 1261 (vw), 1150 (m), 1003 (m), 964 (s), 932 (m), 807 (vs), 633 (vw), 566 (s), 519 (s), 482 (w), 445 (m), 417 (m) cm^{-1} .

6.5.7 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (**31**)

Es werden 0.27 g $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (1.32 mmol, 1 eq.) in 20 mL n Pentan gelöst und anschließend bei -25°C langsam mit 0.32 g $\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (1.32 mmol, 1 eq.) versetzt. Die Lösung wird

auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden nach einigen Tagen 0.32 g der Verbindung **31** mit einer Ausbeute von 48% als farblose Nadeln erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.91$ (s, $\text{As}t\text{Bu}_2$, 18H), 1.40 (s, $\text{Ga}t\text{Bu}_3$, 36H), 1.45 (bs, NH_2 , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 25.2$ (bs, $\text{Ga}C(\text{CH}_3)_3$), 28.2 (s, $\text{As}C(\text{CH}_3)_3$), 33.2 (s, $\text{Ga}C(\text{CH}_3)_3$), 36.7 (s, $\text{As}C(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: APCI(+) $m/z = 388.1473$ $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ 27%, 206.0883 $[\text{M}-\text{Ga}-\text{C}_{12}\text{H}_{26}]^+$ 100%.

IR: $\bar{\nu} = 3327$ (vw), 3265 (vw), 2925 (m), 2861 (m), 2819 (vs), 2766 (w), 2696 (w), 1464 (m), 1369 (m), 1358 (m), 1261 (w), 1162 (m), 1088 (w), 1008 (m), 967 (s), 933 (m), 849 (vw), 808 (s), 552 (s), 529 (m), 443 (w) cm^{-1} .

6.5.8 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (**32**)

Es werden 0.31 g $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2$ (1.24 mmol, 1 eq.) in 20 mL *n*Pentan gelöst und anschließend bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam mit 0.30 g $\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (1.24 mmol, 1 eq.) versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden nach einigen Tagen 0.30 g der Verbindung **32** mit einer Ausbeute von 49% als farblose Nadeln erhalten.

Analytische Daten

^1H -NMR: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.98$ (s, $\text{Sb}t\text{Bu}_2$, 18H), 1.10 (bs, NH_2 , 2H), 1.41 (bs, $t\text{Bu}_3\text{Ga}$, 27H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, C_6D_6) $\delta = 24.2$ (s, $\text{Ga}C(\text{CH}_3)_3$), 29.3 (s, $\text{Sb}C(\text{CH}_3)_3$), 33.4 (s, $\text{Ga}C(\text{CH}_3)_3$), 35.5 (s, $\text{Sb}C(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS: LIFDI(+) $m/z = 488.1080$ $[\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{GaSbN}]^+$ 100%, 436.1294 $[\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{GaSbN}]^+$ 12%.

IR: $\bar{\nu} = 3384$ (vw), 3328 (vw), 2952 (m), 2919 (m), 2834 (vs), 2766 (vw), 2702 (m), 1465 (s), 1387 (m), 1362 (s), 1259 (m), 1154 (m), 1096 (m), 1010 (m), 924 (m), 809 (vs), 797 (s), 695 (s), 598 (m), 512 (m), 426 (m) cm^{-1} .

6.6 Darstellung binärer Gruppe 15-Einquellenpräkursoren der Elemente N, As und Sb für die MOVPE

6.6.1 Synthese von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (DTBAA) (33)

Die folgende Vorschrift ist an die im Jahr 2016 publizierte Synthese angelehnt.^[27, 131, 184] Optimierungen fanden bezüglich der Reinheit der Edukte und der verwendeten Apparatur statt. Alle folgenden Arbeiten wurden mit Schlenktechnik unter Argon 6.0 (Firma LINDE) durchgeführt. Während der gesamten Synthese geschah die Probenentnahme zur Reaktionskontrolle nicht mit Ar-gespülten Kanülen oder Pipetten, stattdessen wurden zur Analytik Kleinstmengen separat abgefüllt. Et_2O (Reinheit 99+%, ohne Stabilisatoren) wurde über drei Tage mittels Na/K-Legierung unter Reflux getrocknet, $t\text{BuCl}$ wurde vor Verwendung destilliert.

Herstellung der Grignard-Lösung

In 500 mL Et_2O werden 36.9 g Mg-Pulver (1.52 mol, 2.55 eq.) in einem 2 L-Kolben vorgelegt, zu dem bei Raumtemperatur erst einige Milliliter $t\text{BuCl}$ -Lösung zum Starten der Grignard-Reaktion gegeben werden. Daraufhin wird unter ständigem Sieden der Rest der 164 mL $t\text{BuCl}$ (1.49 mol, 2.5 eq.), gelöst in 200 mL Et_2O , über 3.5 h hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Aufbau des Glasreaktors

Die Alkylierung und NH_3 -Gaseinleitung fand in einem von der Firma NORMAG gefertigten Glasreaktor statt, dessen Basis ein 3-Hals Reaktionskolben (4 L) mit Temperaturmantel zur Kühlung mittels Cryostat JULABO *FP89* bildet. Ausgestattet ist der Kolben mit einem Bodenablassventil, KPG-Rührer, einer BOLA Magnet-Rührkupplung, Halbmond-Rührwelle und einem Dosiertrichter mit 1.25 L Volumen. Nach Beendigung des Rührens bei der Alkylierung und Gaseinleitung findet der aus Platzmangel im Digestorium nötige Abbau des KPG-Motors sowie Dosiertrichtes statt. Die Filtration erfolgt nach dem Anschluss an eine Filternutsche (Por3, 16 – 40 μm) (3 L) über das Bodenablassventil in einen 4 L Rundkolben.

Die Verbindungen der Glasgeräte werden hauptsächlich durch DN40- und teilweise DN25/15 bzw. 50-Flanschverbindungen realisiert, zudem sind die Belüftungsventile aus Teflon gefertigt, sodass vollständig auf gefettete Schliffe verzichtet wird, die sonst bei klassischen Glasgeräten im Forschungslabor verwendet werden.

Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsCl}$

In 2.6 L Et_2O werden 50.0 mL AsCl_3 (0.596 mol, 1 eq.) gelöst, zu dieser Lösung wird die Gignard-Lösung bei 0 °C über 3 h hinzugegeben. Die ockerfarbene Suspension wird 13 h gerührt und im Verlauf von 5 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und mit 500 mL Et_2O gewaschen. Das Lösungsmittel der gelben Lösung wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene gelbe Öl durch fraktionierte Destillation im statischen Vakuum (75 °C, 13.3 mbar) aufgereinigt. Es werden 103.6 g $t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 77% erhalten.

Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (33)

In 3.8 L Et_2O werden 103.6 g $t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine Druckgasflasche NH_3 5.0 (Firma PRAXAIR) wird mittels VCR- und SWAGELOCK-Verschraubung an einen Getter (MICROTORR ambient temperature purifier MC1-702FV der Firma SAES PURE GAS, INC.) verbunden. Damit ist gewährleistet, dass nur Spuren von kleiner 1 ppbV an H_2O , O_2 , CO_2 und Metallen im Ammoniakgasstrom enthalten sind. Es wird ein Überschuss an NH_3 über 3 h eingeleitet, dabei fällt NH_4Cl als feiner, farbloser Niederschlag aus. Der Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und mit 400 mL Et_2O gewaschen. Das Lösungsmittel der farblosen Lösung wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene farblose Öl durch fraktionierte Destillation im statischen Vakuum (48 °C, 4.0 mbar) aufgereinigt. Es werden 69.73 g $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 74% erhalten. Um eine höhere Reinheit zu erhalten, wird eine zweite Destillation über eine Vigreux-Kolonne durchgeführt, bei der das Produkt direkt in einen Stainless Steel Bubbler der Firma DOCKCHEMICALS abgefüllt wird. Dabei werden 10.92 g Vorlauf abgetrennt, der Bubbler wird mit 51.04 g $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ befüllt.

6.6.2 Synthese von $t\text{Bu}_2\text{SbN(H)}t\text{Bu}$ (34)

Die Synthese des Edukts $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ ist an die in der Literatur veröffentlichten Vorgehensweise angelehnt.^[98] $t\text{BuCl}$: 42.00 g, 454 mmol 2.7 eq, gelöst in 150 mL Et_2O ; Mg: 11.23 g, 462 mmol 2.75 eq, suspendiert in 150 mL Et_2O ; SbCl_3 : 38.33 g, 168 mmol 1 eq., gelöst in 300 mL Et_2O . 32.89 g an $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ werden nach destillativer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 71% als gelbes Öl erhalten.

In 300 mL $n\text{Pentan}$ werden 9.74 g (133 mmol, 1.1 eq) $t\text{BuNH}_2$ gelöst und bei –20 °C mit 53.3 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M in $n\text{Hexan}$, 133 mmol, 1.1 eq) versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. 32.89 g $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ (121 mmol, 1.0 eq), gelöst in 50 mL

*n*Pentan, werden bei 0 °C langsam hinzuge tropft. Nach der Filtration, dem Entfernen des Lösungsmittel und fraktionierter Destillation im statischen Vakuum (59 °C, 1.33 mbar) werden 30.22 g *t*Bu₂SbN(H)*t*Bu als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 81% erhalten.

Um die Reinheit zu erhöhen, wird eine zweite Destillation über eine Vigreux-Kolonne durchgeführt, bei der das Produkt direkt in einen Stainless Steel Bubbler der Firma DOCKCHEMICALS abgefüllt wird. Der Bubbler wird mit 20.51 g *t*Bu₂SbN(H)*t*Bu befüllt.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 17: Abkürzungsverzeichnis.

Äq./eq.	Äquivalente	
ber.	berechnet	
CVD	chemische Gasphasenabscheidung	
δ	chemische Verschiebung	
DLI	direct liquid injection	
	direkte Flüssiginjektion	
DME/dme	1,2-Dimethoxyethan	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$
<i>i</i> Pr/ <i>i</i> Propyl	<i>iso</i> -Propyl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
gef.	gefunden	
LDA	Lithiumdiisopropylamid	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{LiN}$
Me	Methyl	$-\text{CH}_3$
MOCVD	metal organic chemical vapour deposition	
	metallorganische chemische Gasphasenabscheidung	
MOVPE	metal organic vapour phase epitaxy	
	metallorganische Gasphasenepitaxie	
MS	Massenspektrometrie	
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
ppm	parts per million	
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung	
<i>t</i> Bu/ <i>t</i> Butyl	<i>tertiär</i> -Butyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie	
Ter	2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-phenyl	
TMS	Trimethylsilyl	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
SSP	single source precursor	
	Einquellenpräkursor	
THF/thf	Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
TMEDA/tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$

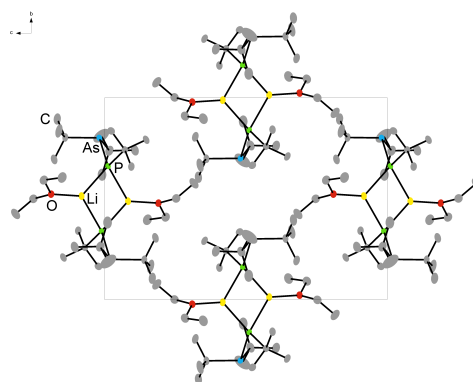
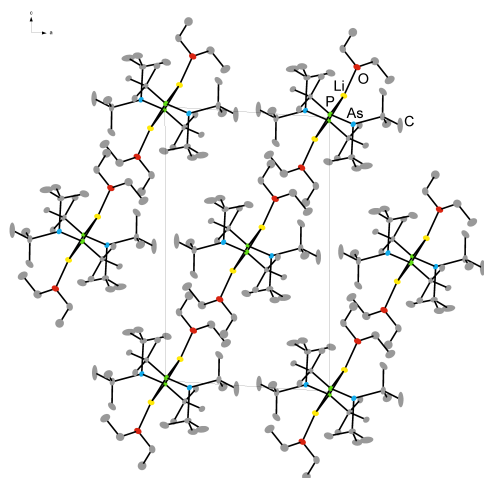
7.2 Nummerierung der Verbindungen

I	$t\text{BuAs}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$	16	$t\text{BuSb}(\text{NH}i\text{Pr})(\text{N}i\text{Pr}_2)$
II	$t\text{BuSb}(\text{Cl})\text{NH}t\text{Bu}$	17	$[t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})]_2$
III	$(t\text{BuN}(\text{H})\text{As})_2(\text{N}t\text{Bu})_2$	18	$[t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}t\text{BuLi})]_2$
IV	$t\text{BuAs}(\text{Cl})\text{NH}i\text{Pr}$	19	$[t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}i\text{PrLi})]_2$
V	$t\text{BuSb}(\text{Cl})\text{NH}i\text{Pr}$	20	$t\text{BuNHAs}t\text{BuPtBu}_2$
1	$t\text{Bu}_2\text{AsP}(\text{H})t\text{Bu}$	21	$[t\text{BuAsNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$
2	$t\text{Bu}_2\text{SbP}(\text{H})t\text{Bu}$	22	$[t\text{BuSbNHLi}\cdot 2\text{thf}]_2$
3	$[t\text{Bu}_2\text{AsP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}]_2$	23	$t\text{Bu}_2\text{AsNHSbtBu}_2$
4	$[t\text{Bu}_2\text{SbP}(\text{Li}\cdot\text{OEt}_2)t\text{Bu}]_2$	24	$(t\text{Bu}_2\text{As})_2\text{NH}$
5	$(t\text{Bu}_2\text{As})_2\text{PtBu}$	25	$[t\text{Bu}_2\text{AsN}(\text{H})\text{AlEt}_2]_2$
6	$(t\text{Bu}_2\text{Sb})_2\text{PtBu}$	26	$[t\text{Bu}_2\text{AsN}(\text{H})\text{GaEt}_2]_2$
7	$t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{AstBu}_2$	27	$[t\text{Bu}_2\text{AsN}(\text{H})\text{InEt}_2]_2$
8	$t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{BitBu}_2$	28	$(t\text{Bu}_2(\text{BH}_3)\text{AsNH})_2\text{BH}$
9	$t\text{Bu}_2\text{As}(\text{Sb}(\text{PtBu})_2\text{AstBu})$	29	$t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{AltBu}_2\text{NHAs}t\text{Bu}_2$
10	$t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})_2$	30	$t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{AltBu}_3$
11	$t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})_2$	31	$t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{GatBu}_3$
12	$t\text{BuAs}(\text{NH}i\text{Pr})_2$	32	$t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{GatBu}_3$
13	$t\text{BuSb}(\text{NH}i\text{Pr})_2$	33	$t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2$ (DTBAA)
14	$t\text{BuAs}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NH}i\text{Pr})$	34	$t\text{Bu}_2\text{SbN}(\text{H})t\text{Bu}$
15	$t\text{BuSb}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{NH}i\text{Pr})$		

7.3 Kristallographische Daten

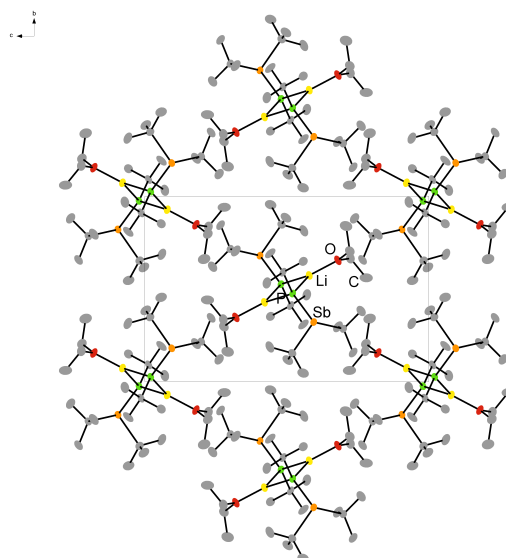
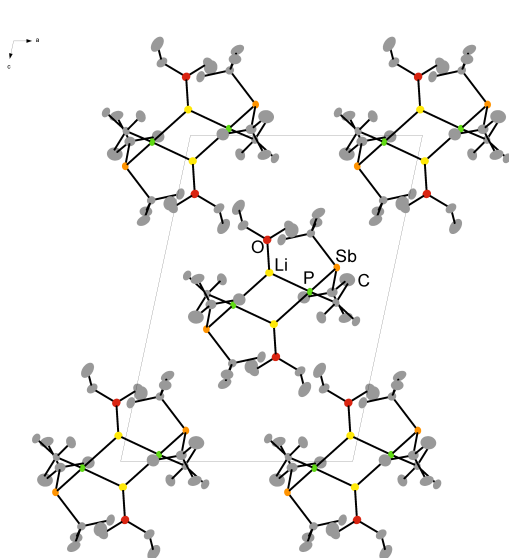
7.3.1 [*t*Bu₂AsP(Li·OEt₂)*t*Bu]₂ (3)

Summenformel	C ₃₂ H ₇₄ Li ₂ O ₂ P ₂ As ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Farbe, Habitus	farblose Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1016.88(7) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1207.75(9) <i>β</i> = 93.886(3) <i>c</i> = 1692.7(1) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	2.0741(1)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.147
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	1.711
F(000)	768
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	2.411 - 28.306
Anzahl der Reflexe	65700
Zahl der unabhängigen Reflexe	5166 [<i>R</i> _{int} = 0.1485]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5166 / 0 / 193
Gütefaktor (GooF)	1.176
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0551
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0942
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	0.82 / -0.65



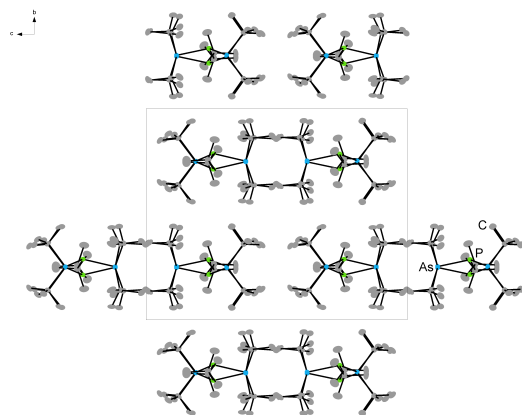
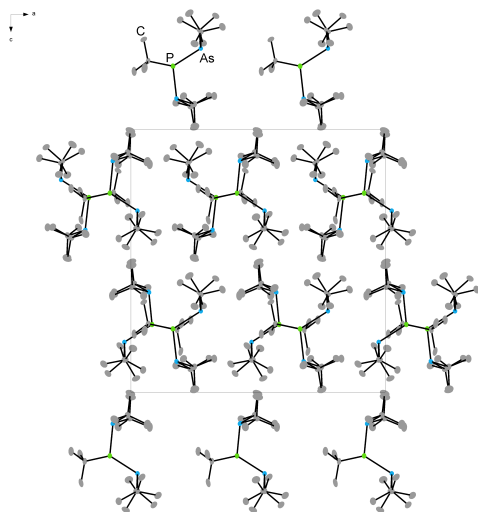
7.3.2 [*t*Bu₂SbP(Li·OEt₂)*t*Bu]₂ (4)

Summenformel	C ₃₂ H ₇₄ Li ₂ O ₂ P ₂ Sb ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Farbe, Habitus	gelbe Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1181.22(5) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1085.44(5) <i>β</i> = 102.057(2) <i>c</i> = 1701.02(8) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	2.1328(2)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.262
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	1.364
F(000)	840
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	2.347 - 32.359
Anzahl der Reflexe	51075
Zahl der unabhängigen Reflexe	7736 [<i>R</i> _{int} = 0.0357]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7736 / 0 / 192
Gütefaktor (GooF)	1.047
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0310
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0562
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	1.21 / -0.54



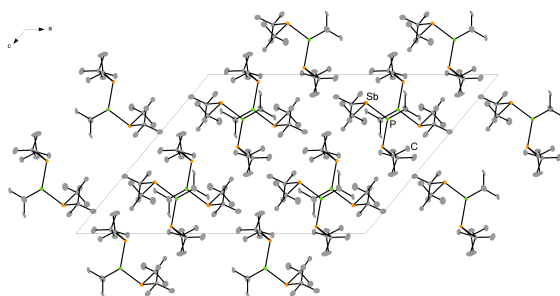
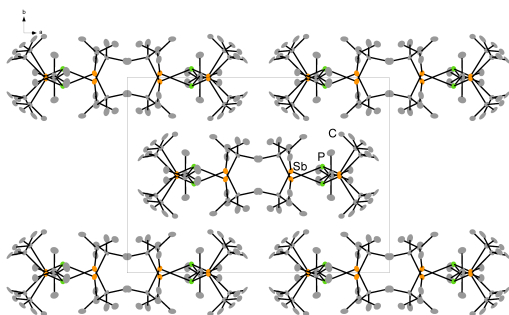
7.3.3 (*t*Bu₂As)₂PtBu (5)

Summenformel	C ₂₀ H ₄₅ PAs ₂
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Farbe, Habitus	farblose Sechsecke
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1769.68(7) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1485.03(6) <i>β</i> = 90 <i>c</i> = 1832.23(8) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	4.8152(3)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.287
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	2.842
F(000)	1968
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>Θ</i> /°	2.555 - 29.658
Anzahl der Reflexe	107401
Zahl der unabhängigen Reflexe	13609 [<i>R</i> _{int} = 0.0494]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13609 / 1 / 445
Gütefaktor (GooF)	1.016
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0263
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0575
Flack-Parameter	0.058(12)
Restelektronendichte (max/min) /e · Å ⁻³	1.066 / -0.366



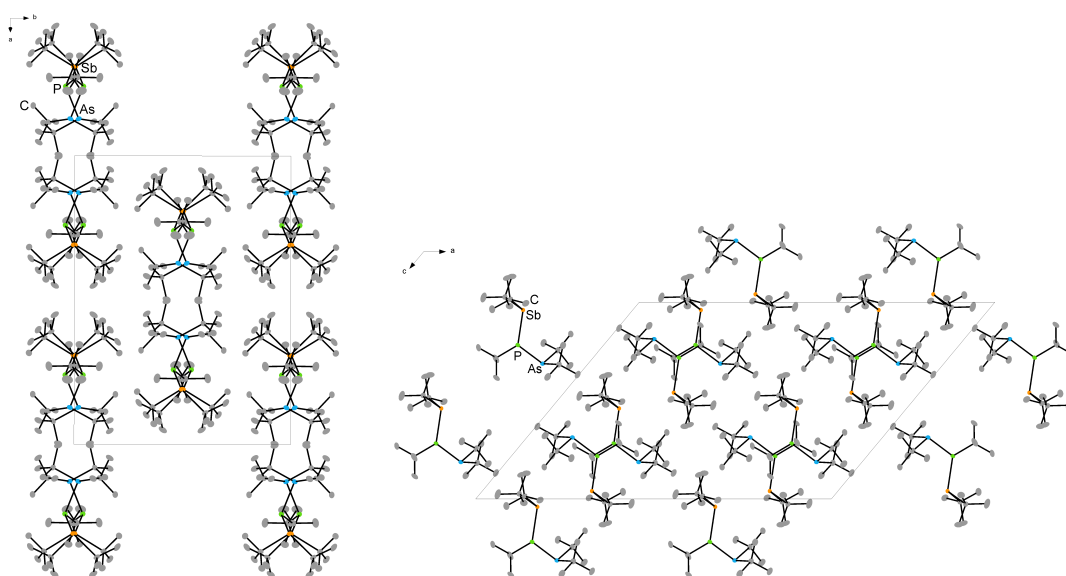
7.3.4 (tBu₂Sb)₂PtBu (6)

Summenformel	C ₂₀ H ₄₅ PSb ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Farbe, Habitus	gelbe Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 2534.84(8) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1448.42(4) <i>β</i> = 129.762(1) <i>c</i> = 1808.9(1) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	5.0960(4)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.460
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	2.183
F(000)	2256
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	2.683 - 27.533
Anzahl der Reflexe	12887
Zahl der unabhängigen Reflexe	5779 [<i>R</i> _{int} = 0.0906]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5779 / 0 / 224
Gütefaktor (GooF)	1.048
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0202
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0376
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	0.465 / -0.419



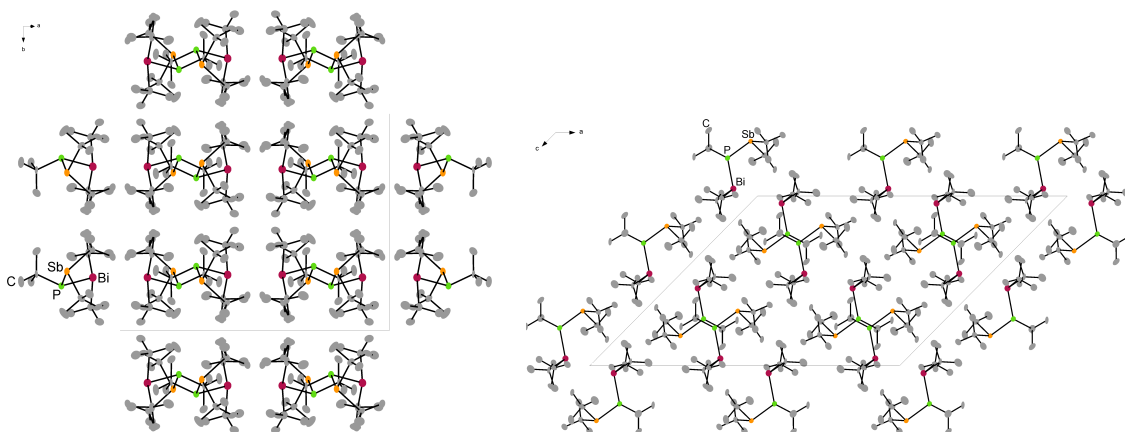
7.3.5 $t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{As}t\text{Bu}_2$ (7)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{AsPSb}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Farbe, Habitus	gelbe Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Temperatur T /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	$a = 2504.48(1)$ $\alpha = 90$ $b = 1438.15(6)$ $\beta = 129.762(1)$ $c = 1800.70(7)$ $\gamma = 90$
Volumen /nm ³	4.9857(4)
Dichte δ [g/cm ³] (ber.)	1.367
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	2.488
F(000)	2112
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Winkelbereich 2Θ /°	2.699 - 26.110
Anzahl der Reflexe	40752
Zahl der unabhängigen Reflexe	4970 $[R_{\text{int}} = 0.1184]$
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4970 / 0 / 224
Gütefaktor (GooF)	0.962
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0280
wR_2 (alle Reflexe)	0.0679
Restelektronendichte (max/min) / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	3.022 / -0.547



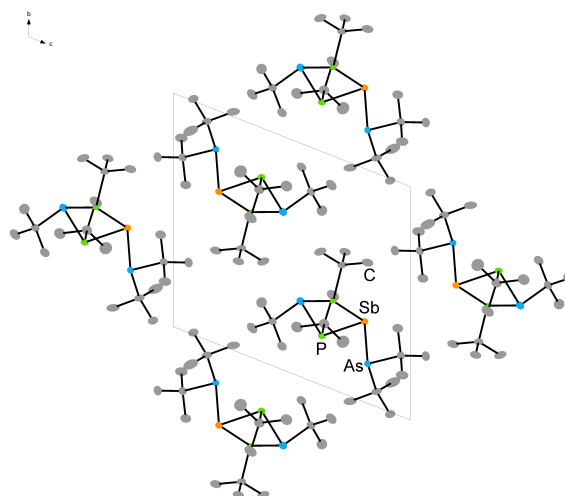
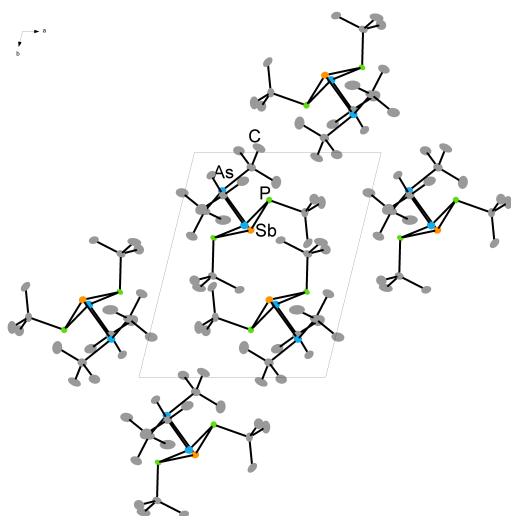
7.3.6 $t\text{Bu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{Bi}t\text{Bu}_2$ (8)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{SbPBi}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Farbe, Habitus	gelbe Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Temperatur T /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	$a = 2543.17(8)$ $\alpha = 90$ $b = 1452.46(4)$ $\beta = 134.661(2)$ $c = 1960.65(7)$ $\gamma = 90$
Volumen /nm ³	5.1513(3)
Dichte δ [g/cm ³] (ber.)	1.669
Absorptionskorrektur	sphärisch
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	22.131
F(000)	2512
Diffraktometertyp	STOE <i>StadiVari</i>
Wellenlänge λ /Å	1.54186
Winkelbereich 2Θ /°	8.71-64.17
Anzahl der Reflexe	22676
Zahl der unabhängigen Reflexe	4341 $[R_{\text{int}} = 0.0575]$
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4341 / 0 / 224
Gütefaktor (GooF)	1.042
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0668
wR_2 (alle Reflexe)	0.2036
Restelektronendichte (max/min) / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	6.026 / -3.741



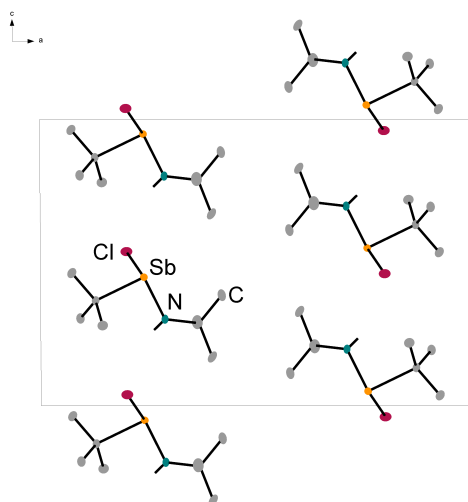
7.3.7 $t\text{Bu}_2\text{As}(\text{Sb}(\text{P}t\text{Bu})_2\text{As}t\text{Bu})$ (9)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{As}_2\text{P}_2\text{Sb}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Farbe, Habitus	orange Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Temperatur T /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	$a = 933.33(6)$ $\alpha = 109.949(2)$ $b = 1225.51(8)$ $\beta = 94.951(2)$ $c = 1318.30(8)$ $\gamma = 101.264(2)$
Volumen /nm ³	1.37083(15)
Dichte δ [g/cm ³] (ber.)	1.500
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	3.522
F(000)	624
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Winkelbereich 2Θ /°	2.256 - 24.797
Anzahl der Reflexe	39306
Zahl der unabhängigen Reflexe	4697 [$R_{\text{int}} = 0.0373$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4697 / 0 / 241
Gütefaktor (GooF)	1.067
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0204
wR_2 (alle Reflexe)	0.0474
Restelektronendichte (max/min) / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.749 / -0.500



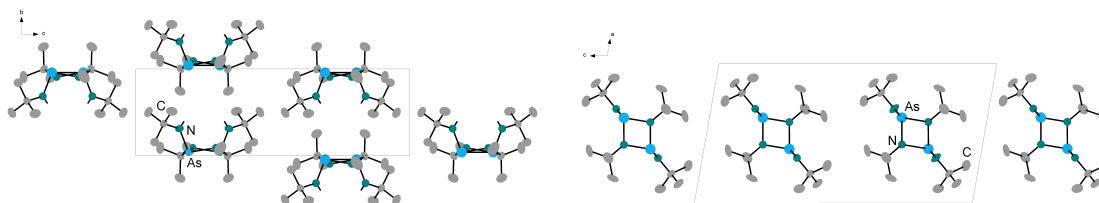
7.3.8 *t*BuSb(Cl)NH*t*Bu (II)

Summenformel	C ₈ H ₁₉ ClNSb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Farbe, Habitus	farblose Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur <i>T</i> /K	293(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1717.7(1) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 599.68(3) <i>β</i> = 90.363(2) <i>c</i> = 1144.60(6) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	1.1790(1)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.614
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	2.518
F(000)	568
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	3.558 - 34.748
Anzahl der Reflexe	14132
Zahl der unabhängigen Reflexe	4619 [<i>R</i> _{int} = 0.0436]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4619 / 0 / 110
Gütefaktor (GooF)	1.082
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0380
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0907
Restelektronendichte (max/min) /e · Å ⁻³	2.600 / -2.576



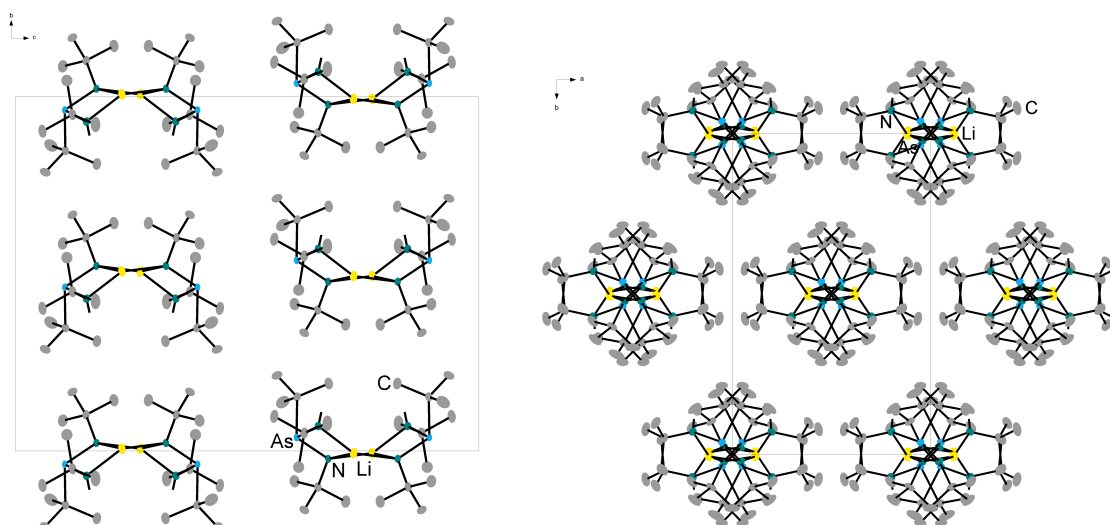
7.3.9 (*t*BuN(H)As)₂(*Nt*Bu)₂ (III)

Summenformel	C ₁₆ H ₃₈ As ₂ N ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Farbe, Habitus	farblose Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Temperatur <i>T</i> /K	230(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 973.49(5) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 598.44(3) <i>β</i> = 100.086(2) <i>c</i> = 1917.9(1) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	1.1000(1)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.317
Absorptionskorrektur	numerical
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	3.041
F(000)	456
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>Θ</i> /°	3.284 - 31.159
Anzahl der Reflexe	30874
Zahl der unabhängigen Reflexe	3464 [<i>R</i> _{int} = 0.0313]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	3464 / 0 / 110
Gütefaktor (GooF)	1.103
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0275
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0565
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	0.587 / -0.515



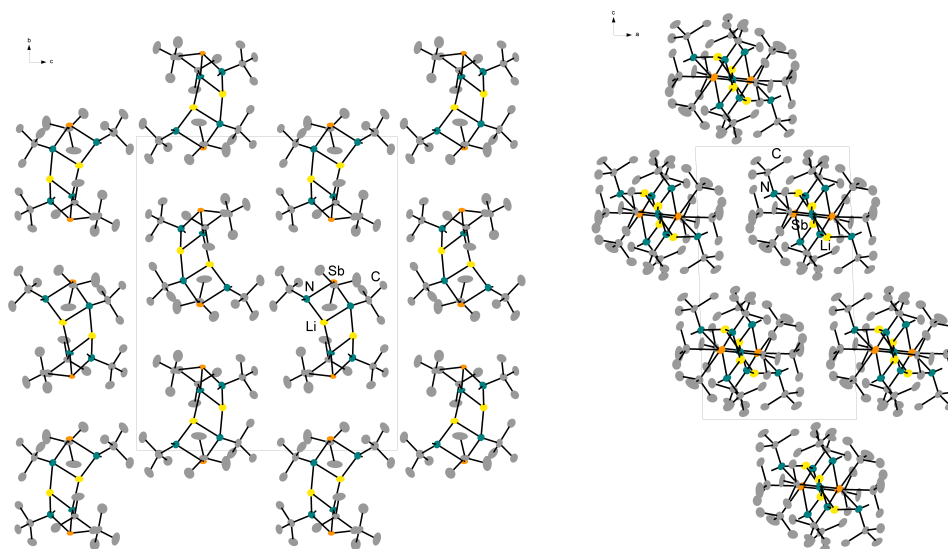
7.3.10 [*t*BuAs(NH*t*Bu)(N*t*BuLi)]₂ (17)

Summenformel	C ₂₄ H ₅₆ As ₂ Li ₂ N ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Farbe, Habitus	farblose Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 979.04(4) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1564.85(7) <i>β</i> = 98.709(1) <i>c</i> = 2069.22(9) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	3.1336(2)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.196
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	1.711
F(000)	1200
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>Θ</i> /°	2.475 - 33.426
Anzahl der Reflexe	71111
Zahl der unabhängigen Reflexe	6101 [<i>R</i> _{int} = 0.0315]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6101 / 0 / 159
Gütefaktor (GooF)	1.120
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0220
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0488
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	0.456 / -0.732



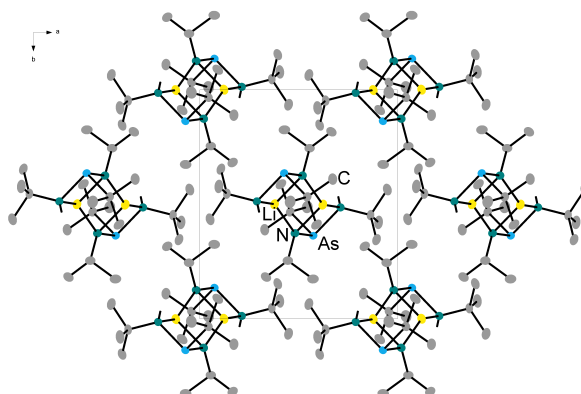
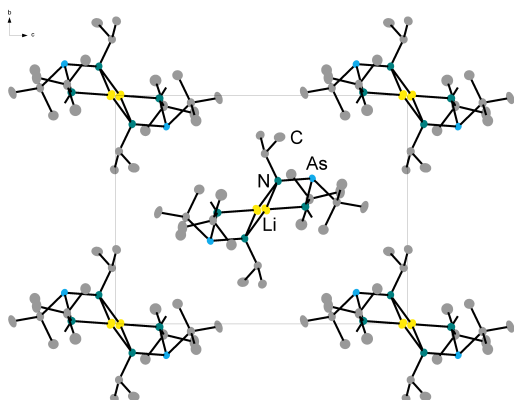
7.3.11 [*t*BuSb(NH*t*Bu)(N*t*BuLi)]₂ (18)

Summenformel	C ₂₄ H ₅₆ Sb ₂ Li ₂ N ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Farbe, Habitus	farblose Plättchen
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 953.39(9) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 2025.0(2) <i>β</i> = 91.558(3) <i>c</i> = 1689.2(2) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	3.2599(5)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.341
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	1.673
F(000)	1344
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>Θ</i> /°	2.362 - 26.177
Anzahl der Reflexe	88633
Zahl der unabhängigen Reflexe	6519 [<i>R</i> _{int} = 0.0702]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	6519 / 0 / 315
Gütefaktor (GooF)	1.094
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0526
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1294
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	2.101 / -1.820



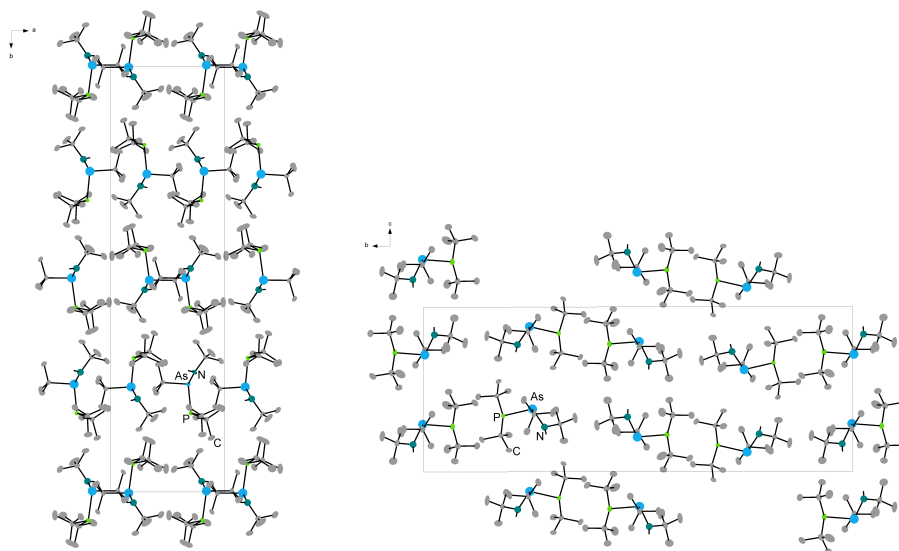
7.3.12 [tBuAs(NHtBu)(NiPrLi)]₂ (19)

Summenformel	C ₂₂ H ₅₂ As ₂ Li ₂ N ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Farbe, Habitus	farblose Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 949.07(8) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1095.89(9) <i>β</i> = 93.957(3) <i>c</i> = 1401.1(1) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	1.4538(2)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.225
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	2.312
F(000)	568
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>Θ</i> /°	2.362 - 25.407
Anzahl der Reflexe	20074
Zahl der unabhängigen Reflexe	2682 [<i>R</i> _{int} = 0.0440]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	2682 / 0 / 148
Gütefaktor (GooF)	1.034
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0296
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0759
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	1.905 / -0.565



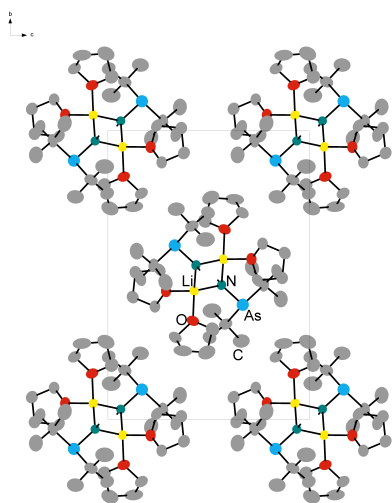
7.3.13 *t*BuNHAs*t*BuPtBu₂ (20)

Summenformel	C ₁₆ H ₃₇ AsNP
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Farbe, Habitus	farblose Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Temperatur <i>T</i> /K	110(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 909.80(4) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 3360.3(2) <i>β</i> = 99.465(2) <i>c</i> = 1306.33(6) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	3.9393(3)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.178
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	1.799
F(000)	1504
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>Θ</i> /°	2.349 - 26.422
Anzahl der Reflexe	99301
Zahl der unabhängigen Reflexe	6755 [<i>R</i> _{int} = 0.0478]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6755 / 2 / 373
Gütefaktor (GooF)	1.071
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0398
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0996
Restelektronendichte (max/min) /e · Å ⁻³	2.793 / -0.849



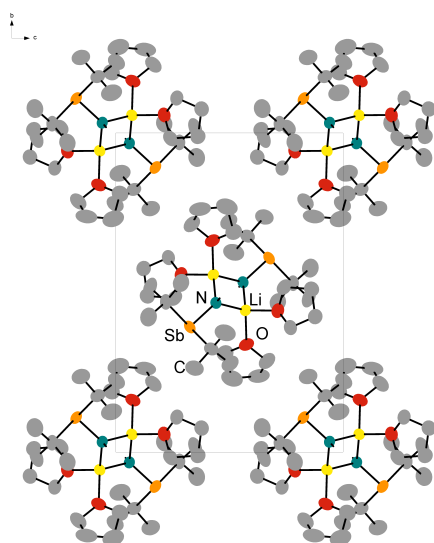
7.3.14 [tBuAsNHLi·2thf]₂ (21)

Summenformel	C ₃₂ H ₇₀ Li ₂ N ₂ O ₄ As ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Farbe, Habitus	farblose Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Temperatur <i>T</i> /K	200(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 983.47(5) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1705.21(9) <i>β</i> = 97.856(2) <i>c</i> = 1203.73(7) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	1.9983(2)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.181
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	1.704
F(000)	760
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	2.409 - 24.761
Anzahl der Reflexe	96771
Zahl der unabhängigen Reflexe	3435 [<i>R</i> _{int} = 0.0304]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	3435 / 0 / 224
Gütefaktor (GooF)	1.070
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0207
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0543
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	0.232 / -0.200



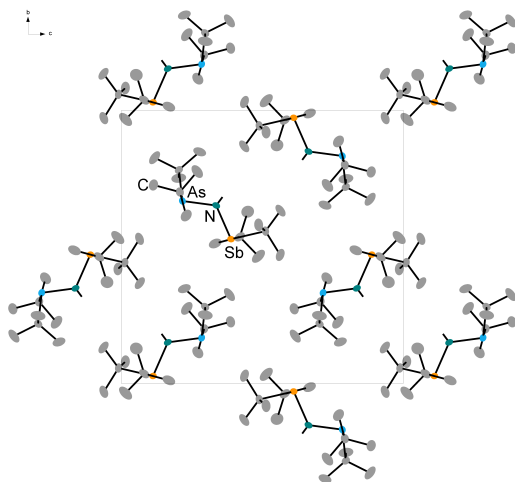
7.3.15 [*t*BuSbNHLi·2thf]₂ (22)

Summenformel	C ₃₂ H ₇₀ Li ₂ N ₂ O ₄ Sb ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Farbe, Habitus	farblose Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Temperatur <i>T</i> /K	200(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1008.63(5) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1696.19(8) <i>β</i> = 97.856(2) <i>c</i> = 1219.80(6) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	2.0673(2)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.292
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	1.338
F(000)	832
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	2.401 - 28.325
Anzahl der Reflexe	57083
Zahl der unabhängigen Reflexe	5192 [<i>R</i> _{int} = 0.0283]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5192 / 0 / 221
Gütefaktor (GooF)	1.033
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0211
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0504
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	0.045 / -0.254



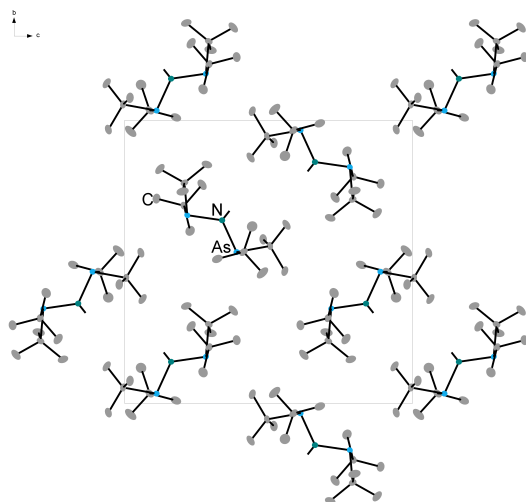
7.3.16 $t\text{Bu}_2\text{AsNHSb}t\text{Bu}_2$ (23)

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{AsNSb}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Farbe, Habitus	farblose Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur T /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	$a = 901.27(4)$ $\alpha = 90$ $b = 1495.37(7)$ $\beta = 90$ $c = 1540.86(7)$ $\gamma = 90$
Volumen /nm ³	2.0768(2)
Dichte δ [g/cm ³] (ber.)	1.408
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	2.902
F(000)	896
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Winkelbereich 2Θ /°	2.62 - 30.53
Anzahl der Reflexe	40894
Zahl der unabhängigen Reflexe	6357 [$R_{\text{int}} = 0.0636$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6357 / 0 / 208
Gütefaktor (Goof)	0.983
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0187
wR_2 (alle Reflexe)	0.0322
Flack-Parameter	0.01(1)
Restelektronendichte (max/min) /e · Å ⁻³	0.408 / -0.314



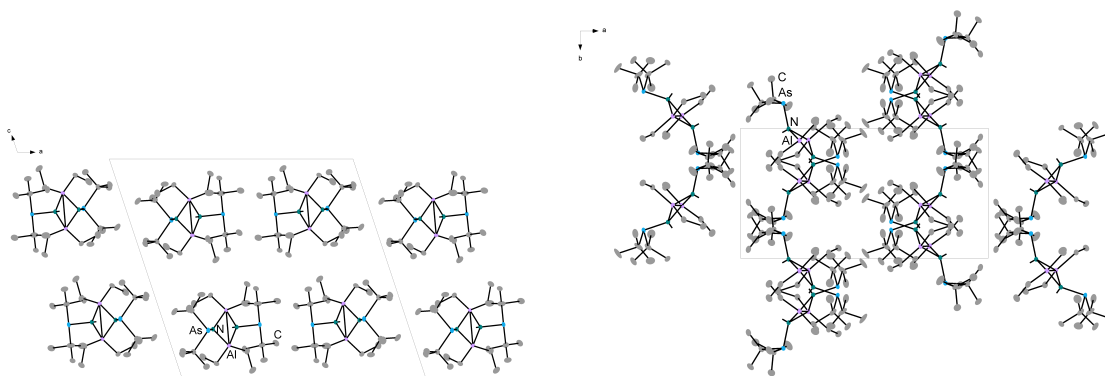
7.3.17 (*t*Bu₂As)₂NH (24)

Summenformel	C ₁₆ H ₃₇ As ₂ N
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Farbe, Habitus	farblose Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 888.70(4) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1483.54(8) <i>β</i> = 90 <i>c</i> = 1509.86(8) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	1.9906(2)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.312
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	3.349
F(000)	824
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>Θ</i> /°	2.659 - 32.925
Anzahl der Reflexe	60074
Zahl der unabhängigen Reflexe	7460 [<i>R</i> _{int} = 0.0579]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	7460 / 0 / 189
Gütefaktor (GooF)	0.986
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0197
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0361
Flack-Parameter	0.001(4)
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	0.322 / -0.239



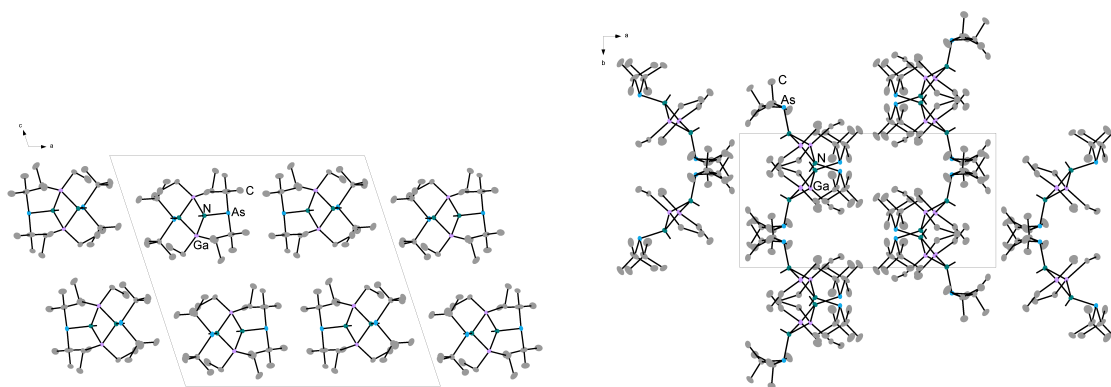
7.3.18 [tBu₂AsN(H)AlEt₂]₂ (25)

Summenformel	C ₂₄ H ₅₈ Al ₂ As ₂ N ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Farbe, Habitus	farblose Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1900.83(8) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 948.44(4) <i>β</i> = 108.441(2) <i>c</i> = 1810.74(8) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	3.0968(2)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.241
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	2.228
F(000)	1232
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	2.281 - 24.762
Anzahl der Reflexe	78875
Zahl der unabhängigen Reflexe	5307 [<i>R</i> _{int} = 0.0495]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5307 / 0 / 357
Gütefaktor (GooF)	1.026
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0201
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0447
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	0.287 / -0.201



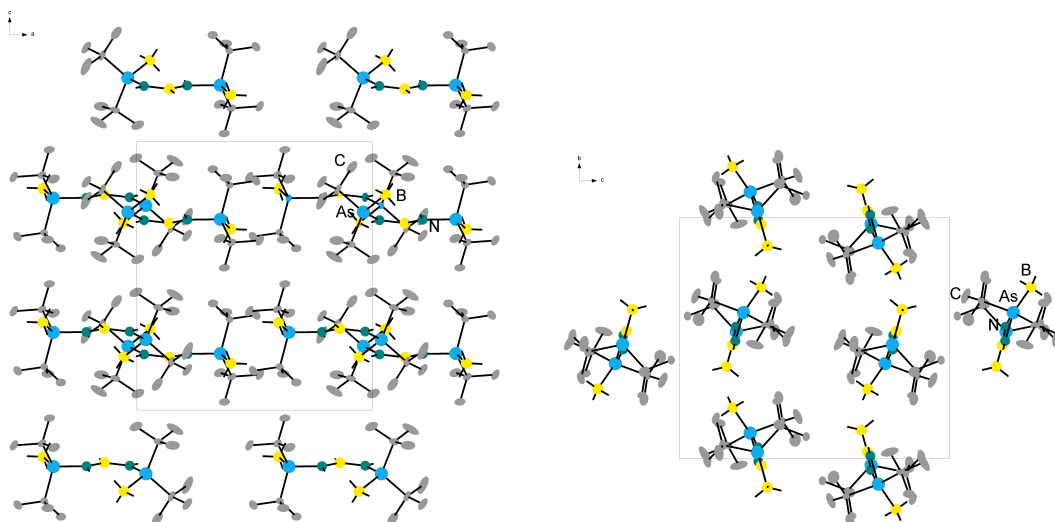
7.3.19 [*t*Bu₂AsN(H)GaEt₂]₂ (26)

Summenformel	C ₂₄ H ₅₈ As ₂ Ga ₂ N ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Farbe, Habitus	farblose Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur <i>T</i> /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1907.1(1) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 947.88(5) <i>β</i> = 108.296(2) <i>c</i> = 1811.3(1) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	3.1088(3)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.419
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	3.859
F(000)	1376
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	2.281 - 30.629
Anzahl der Reflexe	84465
Zahl der unabhängigen Reflexe	9284 [<i>R</i> _{int} = 0.0522]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	9284 / 0 / 356
Gütefaktor (GooF)	1.074
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0359
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0708
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	2.852 / -1.002



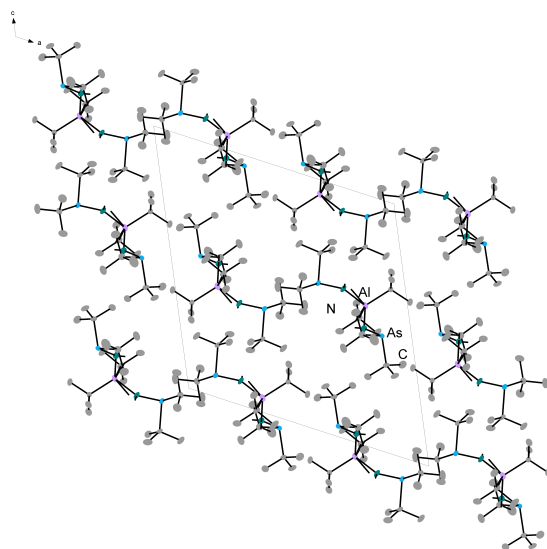
7.3.20 (*t*Bu₂(BH₃)AsNH)₂BH (28)

Summenformel	C ₁₆ H ₄₅ As ₂ B ₃ N ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Farbe, Habitus	farblose Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur <i>T</i> /K	110(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1285.07(9) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 1308.4(1) <i>β</i> = 90.045(3) <i>c</i> = 1464.8(1) <i>γ</i> = 90
Volumen /nm ³	2.4630(3)
Dichte <i>δ</i> [g/cm ³] (ber.)	1.208
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	2.714
F(000)	944
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	0.71073
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	2.620 - 30.663
Anzahl der Reflexe	63782
Zahl der unabhängigen Reflexe	7475 [<i>R</i> _{int} = 0.0432]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	7475 / 0 / 258
Gütefaktor (GooF)	1.078
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0255
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0479
Restelektronendichte (max/min) / <i>e</i> · Å ⁻³	0.701 / -0.539



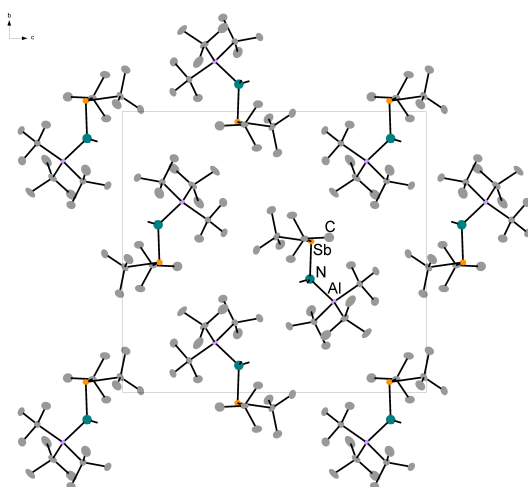
7.3.21 $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_2\text{NHAs}t\text{Bu}_2$ (29)

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{57}\text{AlAs}_2\text{N}_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Farbe, Habitus	farblose Nadeln
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur T / K	100(2)
Zellkonstanten / pm bzw. /°	$a = 1662.85(8)$ $\alpha = 90$ $b = 1168.72(5)$ $\beta = 115.619(2)$ $c = 1745.19(8)$ $\gamma = 90$
Volumen / nm ³	3.0582(2)
Dichte δ [g/cm ³] (ber.)	1.196
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	2.226
F(000)	1176
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge λ / Å	0.71073
Winkelbereich 2Θ /°	2.245 - 27.257
Anzahl der Reflexe	108088
Zahl der unabhängigen Reflexe	6866 $[R_{\text{int}} = 0.0542]$
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6866 / 0 / 281
Gütefaktor (GooF)	1.144
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0412
wR_2 (alle Reflexe)	0.0818
Restelektronendichte (max/min) / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.894 / -0.511



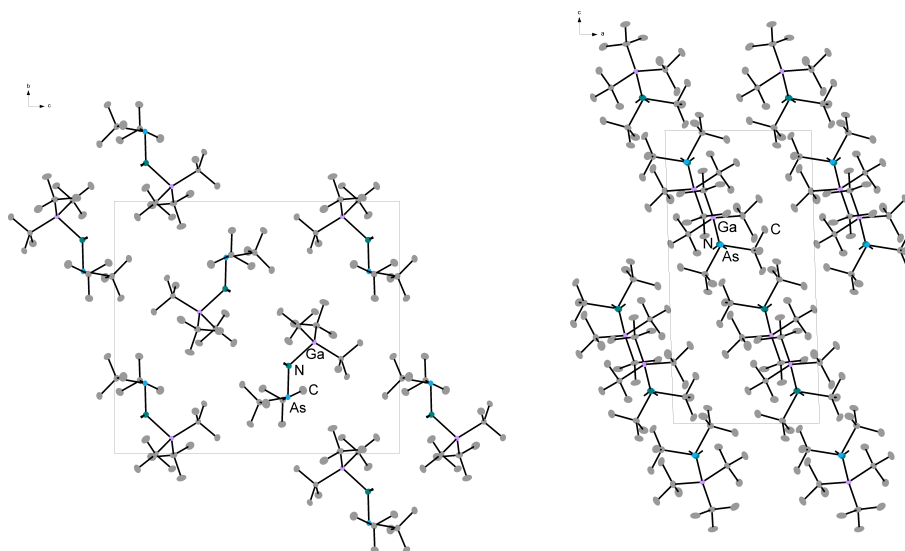
7.3.22 $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{Al}t\text{Bu}_3$ (30)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{AlNSb}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Farbe, Habitus	farblose Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur T /K	110(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	$a = 891.64(4)$ $\alpha = 90$ $b = 1598.66(7)$ $\beta = 90$ $c = 1729.54(7)$ $\gamma = 90$
Volumen /nm ³	2.4653(2)
Dichte δ [g/cm ³] (ber.)	1.213
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	1.157
F(000)	952
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Winkelbereich 2Θ /°	2.355 - 30.561
Anzahl der Reflexe	17088
Zahl der unabhängigen Reflexe	3928 [$R_{\text{int}} = 0.0214$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3928 / 0 / 231
Gütefaktor (GooF)	1.051
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0254
wR_2 (alle Reflexe)	0.0653
Flack-Parameter	-0.011(6)
Restelektronendichte (max/min) /e · Å ⁻³	2.900 / -0.369



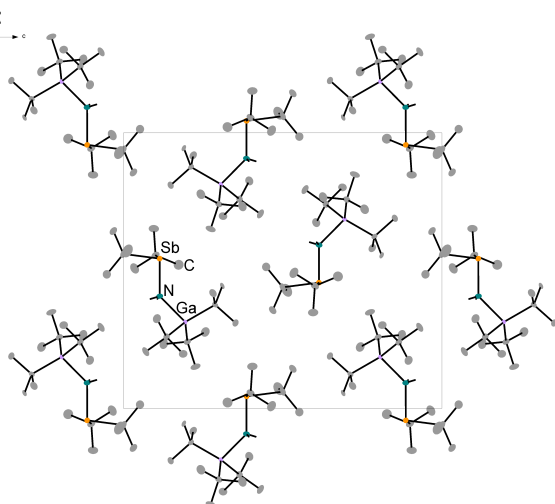
7.3.23 $t\text{Bu}_2\text{AsNH}_2\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (31)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{AsGaN}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Farbe, Habitus	farblose Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur T /K	110(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	$a = 877.24(4)$ $\alpha = 90$ $b = 1552.64(6)$ $\beta = 91.633(2)$ $c = 1764.02(9)$ $\gamma = 90$
Volumen /nm ³	2.4017(2)
Dichte δ [g/cm ³] (ber.)	1.234
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	2.515
F(000)	952
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Winkelbereich 2Θ /°	2.310 - 32.782
Anzahl der Reflexe	75039
Zahl der unabhängigen Reflexe	8861 $[R_{\text{int}} = 0.0453]$
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8861 / 0 / 232
Gütefaktor (GooF)	1.031
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0203
wR_2 (alle Reflexe)	0.0494
Restelektronendichte (max/min) /e · Å ⁻³	0.504 / -0.373



7.3.24 $t\text{Bu}_2\text{SbNH}_2\text{Ga}t\text{Bu}_3$ (32)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{GaNSb}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Farbe, Habitus	farblose Blöcke
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Temperatur T /K	100(2)
Zellkonstanten /pm bzw. /°	$a = 878.03(4)$ $\alpha = 90$ $b = 1558.37(7)$ $\beta = 90$ $c = 1805.55(9)$ $\gamma = 90$
Volumen /nm ³	2.4705(2)
Dichte δ [g/cm ³] (ber.)	1.326
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	2.186
F(000)	1024
Diffraktometertyp	BRUKER <i>D8 Quest</i>
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Winkelbereich 2Θ /°	2.663 - 30.462
Anzahl der Reflexe	26968
Zahl der unabhängigen Reflexe	4224 [$R_{\text{int}} = 0.0244$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4224 / 0 / 225
Gütefaktor (GooF)	1.061
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0287
wR_2 (alle Reflexe)	0.0727
Flack-Parameter	0.03(2)
Restelektronendichte (max/min) /e · Å ⁻³	3.806 / -0.345



Literatur

- [1] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*, 114–117.
- [2] D. Borchers, <https://www.heise.de/newsticker/meldung/50-Jahre-Moores-Gesetz-Von-der-Performance-von-Prozessoren-und-der-Komplexitaet-von-Chips-2612257.html>, **2015**.
- [3] S. L., <https://www.economist.com/blogs/economist-explains/2015/04/economist-explains-17>, **2015**.
- [4] A. J. Nozik, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6893–6899.
- [5] K. Tanabe, *Energies* **2009**, *2*, 504–530.
- [6] G. Schorsch, *Nachr. Chem.* **2009**, *57*, 675–677.
- [7] NREL, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, **2018**.
- [8] D. Friedman, J. Geisz, S. Kurtz, J. Olson, *J. Cryst. Growth* **1998**, *195*, 409–415.
- [9] D. J. Friedman, S. R. Kurtz, K. A. Bertness, A. E. Kibbler, C. Kramer, J. M. Olson, D. L. King, B. R. Hansen, J. K. Snyder, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **1995**, *3*, 47–50.
- [10] E. Sterzer, B. Ringler, L. Nattermann, A. Beyer, C. von Hänisch, W. Stolz, K. Volz, *J. Cryst. Growth* **2017**, *467*, 132–136.
- [11] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, 1273–1275.
- [12] W. Shan, K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, J. W. Ager, E. E. Haller, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, S3355–S3372.
- [13] E. Fluck, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 431–436.
- [14] U. Behringer, H. Gärtner, R. Grün, G. Kienel, M. Knepper, E. Lugscheider, H. Oechsner, G. Wahl, J. Waldorf, G. K. Wolf, *Vakuumbeschichtung 2*, Springer Berlin Heidelberg, **1994**.
- [15] J. Sundgren, H. T. G. Hentzell, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum Surfaces Film.* **1986**, *4*, 2259–2279.
- [16] B. Navinšek, *Mater. Manuf. Process.* **1992**, *7*, 363–382.
- [17] J. Knight, D. Effer, P. Evans, *Solid. State. Electron.* **1965**, *8*, 178–180.
- [18] J. J. Tietjen, J. A. Amick, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 724.
- [19] R. Didchenko, J. Alix, R. Toeniskoetter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *14*, 35–37.
- [20] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *12*, 156–159.
- [21] A. C. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1997**.

- [22] A. C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 101.
- [23] G. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*, **1999**, S. 1–572.
- [24] R. Beccard, G. Lengeling, D. Schmitz, Y. Gigase, H. Jürgensen, *J. Cryst. Growth* **1997**, *170*, 97–102.
- [25] A. Stegmüller, R. Tonner, *Chem. Vap. Depos.* **2015**, *21*, 161–165.
- [26] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin / New York, **2007**.
- [27] E. Sterzer, A. Beyer, L. Duschek, L. Nattermann, B. Ringler, B. Leube, A. Stegmüller, R. Tonner, C. von Hänisch, W. Stolz, K. Volz, *J. Cryst. Growth* **2016**, *439*, 19–27.
- [28] O. T. Beachley, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3241–3247.
- [29] O. Beachley, J. P. Kopasz, H. Zhang, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 69–81.
- [30] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1149–1157.
- [31] M. A. Malik, P. O’Brien in *Chem. Vap. Depos. Precursors, Process. Appl.* Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**, S. 207–271.
- [32] E. Sterzer, A. Beyer, L. Nattermann, W. Schorn, K. Schlechter, S. Pulz, J. Sundermeyer, W. Stolz, K. Volz, *J. Cryst. Growth* **2016**, *454*, 173–179.
- [33] C. von Hänisch, K. Volz, W. Stolz, E. Sterzer, A. Beyer, B. Ringler, D. Keiper, Use of at least one binary group 15 element compound, a 13/15 semiconductor layer and binary group 15 element compounds, WO2016046394A1, **2016**.
- [34] G. Kamai, Z. L. Khisamova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1955**, *105*, 489–491.
- [35] A. Brauers, *J. Cryst. Growth* **1991**, *107*, 281–289.
- [36] M. Zimmer, R. Hövel, W. Brysch, A. Brauers, P. Balk, *J. Cryst. Growth* **1991**, *107*, 348–349.
- [37] G. Zimmermann, H. Protzmann, T. Marschner, O. Zsebök, W. Stolz, E. Göbel, P. Gimmnich, J. Lorberth, T. Filz, P. Kurpas, W. Richter, *J. Cryst. Growth* **1993**, *129*, 37–44.
- [38] C. R. Abernathy, P. W. Wisk, D. A. Bohling, G. T. Muhr, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2421–2423.
- [39] A. Suhandi, Y. R. Tayubi, P. Arifin, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2016**, *128*, 012021.
- [40] H. Okamoto, Process for fabricating semiconductor quantum dot structure, JP 2007180276A, **2005**.

- [41] M. S. S. Murthy, New Members of the Periodic Table, <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/42522>, **2017**.
- [42] Y. T. Oganessian, V. K. Utyonkoy, Y. V. Lobanov, F. S. Abdullin, A. N. Polyakov, I. V. Shirokovsky, Y. S. Tsyganov, G. G. Gulbekian, S. L. Bogomolov, A. N. Mezentssev, S. Iliev, V. G. Subbotin, A. M. Sukhov, A. A. Voinov, G. V. Buklanov, K. Subotic, V. I. Zagrebaev, M. G. Itkis, J. B. Patin, K. J. Moody, J. F. Wild, M. A. Stoyer, N. J. Stoyer, D. A. Shaughnessy, J. M. Kenneally, R. W. Loughed, *Phys. Rev. C* **2004**, *69*, 021601.
- [43] L. Öhrström, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 1225–1229.
- [44] S. Schneider, <http://www.aktuelle-wochenschau.de/main-navi/archiv/chemie-der-elemente-2016/kw15-stickstoff.html>, **2016**.
- [45] J. J. Weigand, <http://www.aktuelle-wochenschau.de/main-navi/archiv/chemie-der-elemente-2016/kw26-phosphor.html>, **2016**.
- [46] M. Scheer, <http://www.aktuelle-wochenschau.de/main-navi/archiv/chemie-der-elemente-2016/kw01-arsen.html>, **2016**.
- [47] C. von Hänisch, <http://www.aktuelle-wochenschau.de/main-navi/archiv/chemie-der-elemente-2016/kw18-antimon.html>, **2016**.
- [48] M. Ruck, <http://www.aktuelle-wochenschau.de/main-navi/archiv/chemie-der-elemente-2016/kw21-bismut.html>, **2016**.
- [49] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12266–12269.
- [50] R. Garbe, S. Wocadlo, H.-C. Kang, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 109–113.
- [51] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11437–11440.
- [52] L. Belter, W. Frank, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 675–677.
- [53] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3692–3699.
- [54] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12266–12269.
- [55] M. A. Beswick, A. D. Hopkins, S. J. Kidd, Y. G. Lawson, P. R. Raithby, D. S. Wright, A. Bashall, M. McPartlin, A. Rothenberger, F. Stalke, *Chem. Commun.* **1999**, 739–740.
- [56] B. Neumüller, S. Chitsaz, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*, 523–525.
- [57] S. Chitsaz, B. Neumüller, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 1341–1346.
- [58] R. Thirumoorathi, T. Chivers, C. Gendy, I. Vargas-Baca, *Organometallics* **2013**, *32*, 5360–5373.

- [59] H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243.
- [60] M. Driess, H. Ackermann, J. Aust, K. Merz, C. von Wüllen, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 450–453.
- [61] H. G. Ang, W. L. Kwik, Y. W. Lee, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 663–667.
- [62] O. J. Scherer, W. Glässel, G. Huttner, A. Frank, P. Friedrich, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1976**, *15*, 701–702.
- [63] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15501–15511.
- [64] I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3037–3041.
- [65] M. Dotzler, A. Schmidt, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4425–4433.
- [66] D. P. Gates, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1125–1126.
- [67] D. P. Gates, A. R. McWilliams, R. Ziembinski, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1489–1503.
- [68] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 668–672.
- [69] M. J. Begley, D. B. Sowerby, R. J. Tillott, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, *33*, 2703–2708.
- [70] A. Brückner, A. Hinz, J. B. Priebe, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 7534–7538.
- [71] S. Burck, M. Nieger, D. Gudat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, *636*, 1263–1267.
- [72] R. Vogt, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1271–1281.
- [73] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 745–751.
- [74] A. Hinz, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6044–6052.
- [75] D. Nusschar, R. Garbe, F. Weller, J. Pebler, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 67–72.
- [76] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1471–1476.
- [77] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 1360–1362.
- [78] S. K. Pandey, R. Hasselbring, A. Steiner, D. Stalke, H. W. Roesky, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2941–2945.
- [79] A. Brusilovets, E. Rusanov, A. Chernega, *Zhurnal Obs. Khimii* **1997**, 1070.
- [80] R. Garbe, J. Pebler, K. Dehnicke, D. Fenske, H. Goesmann, G. Baum, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 592–598.

-
- [81] S. Chitsaz, K. Dehnicke, G. Frenzen, A. Pilz, U. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 2016–2022.
- [82] F. Heshmatpour, D. Nussbar, R. Garbe, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 443–450.
- [83] M. A. Beswick, B. R. Elvidge, N. Feeder, S. J. Kidd, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 379–380.
- [84] J. T. Price, M. Lui, N. D. Jones, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12810–12817.
- [85] O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, H. Conrad, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1983**, *22*, 404–405.
- [86] D. F. Moser, I. Schranz, M. C. Gerrety, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1999**, 751–758.
- [87] P. I. Richards, A. Steiner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 275–281.
- [88] R. J. Schwamm, M. Lein, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 14798–14801.
- [89] S. Chitsaz, K. Harms, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 939.
- [90] C. P. Sindlinger, A. Stasch, L. Wesemann, *Organometallics* **2014**, *33*, 322–328.
- [91] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-h. Tsay, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1982**, *37*, 797–805.
- [92] M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chemie* **2006**, *93*, 112–113.
- [93] M. Baudler, D. Habermann, *Angew. Chemie* **1979**, *91*, 939–940.
- [94] M. Baudler, S. Klautke, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1981**, *36*, 527–531.
- [95] O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, *486*, 70–89.
- [96] W. Weigand, A. W. Cordes, P. N. Swepston, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1981**, *37*, 1631–1634.
- [97] A. Nordheider, T. Chivers, O. Schön, K. Karaghiosoff, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 704–712.
- [98] B. Ringler, C. von Hänisch, *Z. anorg. allg. Chem.* **2016**, *642*, 294–298.
- [99] Cambridgesoft, ChemBioDraw 14.0, **2014**.
- [100] K. Brandenburg, Diamond 4.4.1, **2017**.
- [101] M. A. Beswick, J. M. Goodman, A. D. Hopkins, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1879.

- [102] A. Bashall, F. García, G. T. Lawson, M. McPartlin, A. Rothenberger, A. D. Woods, D. S. Wright, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1421–1427.
- [103] T. Agou, *CSD Commun.* **2013**, *CCDC 97753*.
- [104] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1941–1946.
- [105] A. M. Arif, R. A. Jones, K. B. Kidd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *708*, 1440–1441.
- [106] C. von Hänisch, S. Stahl, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 2230–2235.
- [107] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17000–17008.
- [108] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2952–2954.
- [109] S. Bruce, D. E. Hibbs, C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, T. C. Williams, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 466–474.
- [110] C. Jones, P. C. Junk, T. C. Williams, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, 2417–2418.
- [111] C. V. Hänisch, D. Nikolova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3–6.
- [112] L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1033–1038.
- [113] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5066–5067.
- [114] D. Nikolova, C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 378–382.
- [115] A. R. J. Genge, N. J. Hill, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2001**, 1007–1012.
- [116] H.-J. Vetter, H. Strametz, H. Nöth, *Angew. Chemie* **1963**, *75*, 417–418.
- [117] B. Ross, J. Belz, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 975–978.
- [118] Y. Mourad, A. Atmani, Y. Mugnier, H. J. Breunig, K. H. Ebert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 47–54.
- [119] G. G. Briand, T. Chivers, M. Parvez, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, *1*, 3785–3786.
- [120] A. D. Bond, F. García, K. Jantos, G. T. Lawson, M. McPartlin, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2002**, 1276–1277.
- [121] J. Konu, T. Chivers, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 875–879.
- [122] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1994**, *33*, 1277–1279.

- [123] M. A. Beswick, N. Choi, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. McPartlin, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner, M. Tombul, D. S. Wright, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2177–2182.
- [124] D. J. Eisler, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10734–10742.
- [125] A. Downard, T. Chivers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2193–2201.
- [126] C. H. Galka, L. H. Gade, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1725–1732.
- [127] R. von Bülow, H. Gornitzka, T. Kottke, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1996**, *982*, 1639–1640.
- [128] T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, U. Kessler, *Organometallics* **2003**, *22*, 3134–3142.
- [129] N. Mandal, S. M. Pratik, A. Datta, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 825–834.
- [130] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [131] O. J. Scherer, W. Janssen, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 69–70.
- [132] G. G. Briand, T. Chivers, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 169–174.
- [133] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 89–93.
- [134] P. Liebing, K. Merzweiler, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 1911–1917.
- [135] S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. S. Joy, M. A. Paver, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 3239–3241.
- [136] F. García, D. J. Linton, M. McPartlin, A. Rothenberger, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, *2*, 481–483.
- [137] R. A. Alton, D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1481–1482.
- [138] K. von Deuten, H. Muller, G. Klar, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 1081.
- [139] E. V. Avtomonov, K. Megges, X. Li, J. Lorberth, S. Wocadlo, W. Massa, K. Harms, A. V. Churakov, J. A. Howard, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 79–89.
- [140] B. Ross, W. Marzi, W. Axmacher, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2928–2938.
- [141] W. R. Cullen, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1959**, 372–375.
- [142] E. V. Avtomonov, K. Megges, X. Li, J. Lorberth, S. Wocadlo, W. Massa, K. Harms, A. V. Churakov, J. A. Howard, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 79–89.
- [143] D. C. Bradley, I. S. Harding, I. A. Maia, M. Motevalli, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, 2969–2980.
- [144] K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3385–3393.
- [145] A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1529–1531.
- [146] M. R. Kopp, T. Kräuter, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1999**, *54*, 627–631.
- [147] D. V. Khasnis, H. Zhang, M. Lattman, *Organometallics* **1992**, *11*, 3748–3753.

- [148] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606.
- [149] M. Köster, Masterarbeit, Universität Marburg, **2016**.
- [150] A. M. Kreher, Masterarbeit, Universität Marburg, **2015**.
- [151] R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1887–1889.
- [152] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, *Struct. Chem.* **1992**, *3*, 399–406.
- [153] G. I. Nikonov, A. J. Blake, J. Lorberth, D. A. Lemenovskii, S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 235–242.
- [154] B. A. Chalmers, A. M. Z. Slawin, P. Kilian, *CSD Commun.* **2016**, *CCDC 94376*.
- [155] D. Dange, A. Davey, J. a. B. Abdalla, S. Aldridge, C. Jones, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7128–7131.
- [156] J. Konu, M. S. Balakrishna, T. Chivers, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2627–2636.
- [157] J. Konu, H. M. Tuononen, T. Chivers, A. M. Corrente, R. T. Boéré, T. L. Roemmele, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3823–3831.
- [158] A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1321–1327.
- [159] U. Braun, T. Haberer, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3629–3643.
- [160] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434.
- [161] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2504–2509.
- [162] P.-H. Liu, F.-J. Chuang, C.-Y. Tu, C.-H. Hu, T.-W. Lin, Y.-T. Wang, C.-H. Lin, A. Datta, J.-H. Huang, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13754.
- [163] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2011–2014.
- [164] J. Müller, U. Ruschewitz, O. Indris, H. Hartwig, W. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4647–4652.
- [165] W. Uhl, T. Abel, J. Kösters, F. Rogel, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **2008**, *63*, 117–123.
- [166] D. Schädle, M. Enders, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwander, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 7640–7648.
- [167] W. Uhl, T. Abel, J. Kösters, B. Rezaeirad, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 1014–1022.
- [168] M. Bendle, R. Kuzora, I. Manners, P. Rupar, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1735–1744.
- [169] D. A. Atwood, R. A. Jones, A. H. Cowley, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1897–1902.

- [170] T. Cadenbach, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, J.-A. Pickrell, S. D. Robertson, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10141.
- [171] S. J. Obrey, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 53–60.
- [172] F. Thomas, T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2003**, 629, 2018–2027.
- [173] C. N. McMahon, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, 2, 3129–3138.
- [174] D. C. Bradley, G. Coumbarides, I. S. Harding, G. E. Hawkes, I. A. Maia, M. Motevalli, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1999**, 1, 3553–3558.
- [175] S. Schulz, M. Raab, M. Nieger, E. Niecke, *Organometallics* **2000**, 19, 2616–2620.
- [176] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, F. Schmock, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, 627, 909–917.
- [177] M. A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4417–4446.
- [178] R. A. Fischer, *Chem. unserer Zeit* **1995**, 3, 141–152.
- [179] A. A. Cenkner Jr., *Aerospace Technologies of Bell Aircraft Company : a Pictorial History (1935-1985)*, **2011**, S. 1–312.
- [180] E. Bourret-Courchesne, Q. Ye, D. Peters, J. Arnold, M. Ahmed, S. Irvine, R. Kanjolia, L. Smith, S. Rushworth, *J. Cryst. Growth* **2000**, 217, 47–54.
- [181] M. Boero, Y. Morikawa, K. Terakura, M. Ozeki, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 9549–9556.
- [182] H. Skinner in *Adv. Organomet. Chem. Bd. 2*, **1965**, S. 49–114.
- [183] A. Stegmüller, R. Tonner, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 6363–6372.
- [184] A. Tzschach, W. Deylig, *Z. anorg. allg. Chem.* **1965**, 336, 36–41.
- [185] K. Volz, J. Koch, F. Höhnsdorf, B. Kunert, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **2009**, 311, 2418–2426.
- [186] M. Vervaele, B. De Roo, O. Deschaume, M. Rajala, H. Guillon, M. Sousa, C. Bartic, C. Van Haesendonck, J. W. Seo, J.-P. Locquet, *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, 87, 025101.
- [187] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, **2009**.
- [188] Bruker BioSpin, TopSpin 3.2, **2014**.
- [189] Bruker AXS, Apex 3.0, **2016**.
- [190] Stoe, X-Area 1.77, **2016**.
- [191] O. Dolomanov, L. Bourhis, R. Gildea, J. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.

- [192] G. M. Sheldrick, SHELXL, **2013**.
- [193] H. J. Breunig, W. Kanig, *Chemiker-Ztg.* **1978**, 7/8, 263–264.
- [194] F. Runge, W. Zimmermann, H. Pfeiffer, I. Pfeiffer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1952**, 267, 39–48.
- [195] A. R. Cowley, A. J. Downs, S. Marchant, V. A. Macrae, R. A. Taylor, S. Parsons, *Organometallics* **2005**, 24, 5702–5709.
- [196] H.-U. Schwering, E. Jungk, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 91, C4–C6.
- [197] C. J. Ritter, Masterarbeit, Universität Marburg, **2017**.

Danksagung

Mein größter Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Carsten von Hänisch, der mir große Freiheiten bei der Bearbeitung dieses umfangreichen Projekts in einer produktiven Arbeitsumgebung ermöglicht hat. Mit Anregungen und Ratschlägen, vor allem bei den Reaktionen im großem Maßstab, stand er mir zur Seite. Auch die zahlreichen Stunden bei Seminaren und anderen Veranstaltungen unter überwiegend Physikern vergingen mit ihm wie im Fluge.

Frau Prof. Dr. Kerstin Volz danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens. Auf den Veranstaltungen des Graduiertenkollegs waren Gespräche und konstruktive Kritiken bei Vorträgen oder Posterpräsentationen sehr hilfreich.

Ein essentieller Teil der Arbeit ist durch die Zusammenarbeit mit Eduard Sterzer aus der Arbeitsgruppe VOLZ entstanden. Bedanken möchte ich mich bei ihm für die zahlreichen Gespräche, das Praktikum und die Labortouren, um ansatzweise das komplexe Themengebiet MOVPE und die gewünschten Eigenschaften der eingesetzten Präkursor zu verstehen. Es war immer interessant, von Ergebnissen der erstmalig eingesetzten Präkursoren in der Epitaxie zu erfahren.

Die aktuellen und ehemaligen Mitglieder im Arbeitskreis VON HÄNISCH haben einen essentiellen Anteil an dieser Arbeit. Danken möchte ich vor allem Fabian Dankert und Simon Kraus aus dem ersten Labor, neben Diskussionen über Chemie hatten wir einen verbindenden und gemeinsamen Musikgeschmack. Des Weiteren möchte ich mich bei Maximilian Jost, Marcel Köster, Dr. Manuel Kapitein, Markus Balmer, Christian Ritter, Selina Schneider sowie den ehemaligen Dr. Otfried Lemp, Dr. Kirsten Reuter, Dr. Christian Bimbös, Dominik Keiper, Larissa Ruth und Jessica Heise bedanken.

Dank gilt den Organisatoren des GRK, allen voran Prof. Dr. Kerstin Volz, auch den Doktoranden aus Physik und Chemie sowie den Sprechern und deren Stellvertretern für die zum Austausch von Forschungsergebnissen organisierten Veranstaltungen. Interessante Gespräche, die oft bei Grundlagen anfangen und beim aktuellen Forschungsstand endeten, fanden dort immer statt.

Den zahlreichen Vertiefungsstudentinnen und -studenten sowie studentischen Hilfskräften gilt ebenso Dank, sie haben einen beträchtlichen Teil der Forschung vorangetrieben: Christian Ritter, Fabian Dankert, Kathrin Jähme, Markus Balmer, Nils Mais, Moritz Müller, Selina Schneider, Tobias Schwarz, Grégoire Sieg, Hannah Gottschling und Robert Raatz.

Ich danke den Serviceabteilungen des Fachbereichs, im Besonderen dem Personal der

NMR- und Massenabteilung sowie der Kristallstrukturanalyse für die Beratungen bei Messmethoden sowie für die zeitnahe Durchführung der Messungen.

Ohne meine Mitstreiter Thorben Badur, Stefan Engel, Niels Lichtenberger, Christian Dams, Sophie Franz, Kathi Hanau, Dominik Keiper und Alex Venker, die ich bereits vom ersten Semester an kenne, wäre ich nicht so weit gekommen. Vielen Dank für die schöne Studienzeit.

Den zahlreichen Marburger Ruderern bin ich insbesondere dankbar, ohne den Ausgleich neben dem Studium hätte ich dieses wohl nicht beendet. Die langjährigen Freundschaften wiegen dabei sogar mehr als die körperliche Ertüchtigung im 8+, Mixed-4x, 2x/2- oder auch im Einer im Training, auf Regatten oder in Trainingslagern.

Meinen Eltern und Geschwistern sage ich ein herzliches Dankeschön für den Rückhalt, die immer noch andauernde Unterstützung und den Zusammenhalt. Mit euch habe ich vieles geschafft, was ich selbst nicht für möglich hielt.

Meiner Freundin Janine gilt großer Dank, mit ihr konnte ich die anstrengende Zeit zusammen überstehen und die doch überwiegend schöne Zeit genießen. Herzlichen Dank dafür!